



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

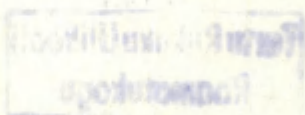
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XVII
ВЫП.3(63)
Ноябрь 1980

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

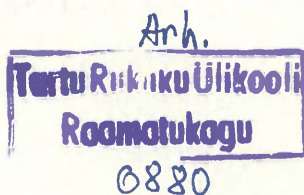
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



ТОМ XVII
ВЫП.3(63)
Ноябрь 1980

ТАРТУ

Редакционная коллегия:
В.Пальм (отв.редактор)
А.Тальвик
И.Кошпель



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа и занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной.
3. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует приложить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
4. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями, актом экспертизы и авторской справкой по стандартной форме.
5. Сборник издается на двух языках - русском и английском; необходим, поэтому, идентичный русскому текст статьи на английском языке.
6. В английском варианте статьи:
 - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, 10.5 вместо 10,5);
 - б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and ", если число авторов больше двух, то перед "and " ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
 - в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center ", а не "centre ", "behavior", а не "behaviour " и т.д.).

7. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".
8. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящего сборника, вышедшие до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reaktivn. sposobn. organ. soedin", после 1975 года - "Organic Reactivity".
9. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

АЛКИЛОВЫЕ И АЛКЕНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ СУЛЬФОКИСЛОТ.

XXI. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ АЛКИЛОВЫХ И АЛКЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ СУЛЬФОКИСЛОТ.

Р.В.Сендега, Н.Г.Горбатенко, Р.В.Визгерт

Одесский политехнический институт

Поступило 15 октября 1980г.

Спектрофотометрическим и кондуктометрическим методами исследована кинетика гидролиза аллил-*p*-толуолсульфоната, меченого с помощью C^{14} или дейтерированного в α -положении, а также кинетика гидролиза различных алкил- и алкенилсульфонатов в H_2O и D_2O . Полученные результаты показывают, что при сольволизе различных по строению соединений (эфиры сульфокислот, галоидалкенилы) изменения в характере переходного состояния выражаются лишь в различной степени ковалентности рвущейся связи. Состояние вещества в растворе зависит от специфической сольватирующей способности растворителя, в результате чего происходит ионизация растворенного вещества и в зависимости от его строения и полярности растворителя происходит лишь только ионизация связи $C-O_{эф}$ либо образование ионных пар и их разделение на ионы.

Исследованием кинетики реакций алкениловых эфиров замещенных бензолсульфокислот было установлено, что в зависимости от условий проведения кинетических исследований реакция гидролиза подчиняется закономерностям реакции первого либо второго порядков ^I. Для более детального изучения влияния структурных факторов, нуклеофильности реагента и полярности среды на механизм реакции алкил- и алкенилсульфонатов в настоящей работе была изучена кинетика гидролиза аллил-*p*-толуол-

сульфоната, меченого с помощью C^{14} или дейтерированного в α -положении, а также исследована кинетика гидролиза различных алкил- и алкенилсульфонатов в H_2O и D_2O .

Из литературы известно ^{2,3}, что изотопные эффекты в реакциях нуклеофильного замещения у алифатического атома углерода в зависимости от механизма реакции могут принимать различные значения т.е., отношения k_C^{12}/k_C^{14} , k_H/k_D и k_{H_2O}/k_{D_2O} могут быть как больше, так и меньше единицы. Бендер, Хоф и Буист ^{4,5} показали, что для реакции бимолекулярного замещения между иодистым метилом, меченым с помощью C^{14} и различными нуклеофилами, величины изотопных эффектов k_C^{12}/k_C^{14} находятся в пределах 1.07-1.15. Изотопный эффект, в реакциях сольволиза в неводных средах, протекающих по мономолекулярному механизму для бензилтозилатов ⁶ и 2-фенилэтилтозилатов ⁷⁻⁹ при наличии дейтерия в α -положении алифатического атома углерода спиртовой составляющей эфиров имеет значение k_H/k_D равное 1.13-1.14. Зельтцер ¹⁰ приводит доказательства в пользу того, что для реакций протекающих по механизму S_N1 при введении дейтерия в α -положение к реакционному центру обычным является замедление реакции порядка 10-12%.

Экспериментальная часть

Эфиры получены по методике ¹¹. Аллил- C^{14} -хлорид, аллил- α - d^2 -хлорид и D_2O были 98% изотопной чистоты. Аллил- C^{14} -п-толуолсульфонат (Т.кип. 65-67°, $2 \cdot 10^{-3}$ мм; d_4^{20} 1.1767; n_D^{20} 1.5206) и аллил- α - d^2 -п-толуолсульфонат (Т.кип. 69-70°, $4 \cdot 10^{-3}$ мм; d_4^{20} 1.1783; n_D^{20} 1.5204) были приготовлены из соответствующего аллилхлорида и серебряной соли п-толуолсульфокислоты. Растворители очищались по известным методикам ¹². Кинетические эксперименты проводились кондуктометрическим (К) ¹³ и спектрофотометрическим (С) методами на спектрофотометре СФ-16 ¹⁴. Нейтральный гидролиз алкил- и алкенилбензолсульфонатов изучался параллельно методами К и С, аллилметансульфонатов и хлористого аллила - методами К и Т (титриметрически), щелочной гидролиз аллил-п-толуолсульфоната - методами С и Т, хлористого аллила - методом Т. В случае ис-

пользования двух методов в таблицах приводятся усредненные результаты. Концентрация эфиров $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, концентрация щелочи 0.02M. Аналитические длины волн определены по максимальному изменению оптической плотности эфира на данной длине волны при степени превращения не менее 85-90%. Константы скорости рассчитывали по известным уравнениям первого порядка. За величину константы скорости принимали среднее значение из 3-5 параллельных измерений. Средняя ошибка в определении константы скорости не превышала 2%.

Обсуждение результатов

Из результатов приведенных в таблице I видно, что изотопный эффект k_C^{I2}/k_C^{I4} в зависимости от природы растворителя и типа реакции может принимать различные значения. В реакции нейтрального гидролиза k_C^{I2}/k_C^{I4} мало зависит от природы растворителя по сравнению с различиями в константе скорости, однако, можно проследить общую тенденцию, что с увеличением полярности растворителя величина k_C^{I2}/k_C^{I4} , как правило, уменьшается. Величина k_C^{I2}/k_C^{I4} имеет наибольшее численное значение для реакции щелочного гидролиза, при этом величина k_C^{I2}/k_C^{I4} для аллилхлорида (АХ) выше, нежели для аллил-п-толуолсульфоната (АТС).

Введение дейтерия в α -положение аллильного радикала приводит к противоположным результатам (таблица 2). Эффекты α -дейтерирования увеличиваются с увеличением полярности растворителя и уменьшаются для реакции щелочного гидролиза, при этом, для АХ наблюдается обратный по направлению изотопный эффект. Обратный изотопный эффект наблюдался для ряда галоидалкилов и причины его возникновения изложены в ряде работ ^{3,15-21}. Нам представляется наиболее интересным сопоставление результатов изотопных исследований с результатами кинетических исследований, а именно, проследить взаимосвязь между величинами k_C^{I2}/k_C^{I4} , k_H/k_D , k_{H_2O}/k_{D_2O} и k_{OH^-}/k .

Механизм гидролиза аллилбензолсульфонатов зависит от условий реакции и экспериментально определяемый порядок реакции связан с полярностью среды и нуклеофильностью реагента.

Таблица I.

Изотопный кинетический эффект α -углеродного атома C^{14} . χ - $I^4CH_2CH=CH_2$.
 АТС (30°), АХ (50°)

Х	Растворитель	k_{C12} 1/сек	k_{C14} 1/сек	k_{C12}/k_{C14}	k_{C14}/k_{C12} %
I	2	3	4	5	6
4-ОН- $C_6H_4SO_2$	CH_3OH	$(1.65 \pm 0.02) \cdot 10^5$ $(1.69 \pm 0.03) \cdot 10^5$ $(1.67 \pm 0.02) \cdot 10^5$	$(1.55 \pm 0.02) \cdot 10^5$ $(1.62 \pm 0.02) \cdot 10^5$ $(1.60 \pm 0.03) \cdot 10^5$	1.06 1.04 1.04	6.1 4.2 4.2
	C_3H_7OH	$(5.47 \pm 0.12) \cdot 10^6$ $(5.67 \pm 0.17) \cdot 10^6$ $(5.57 \pm 0.09) \cdot 10^6$	$(5.20 \pm 0.10) \cdot 10^6$ $(5.24 \pm 0.07) \cdot 10^6$ $(5.22 \pm 0.09) \cdot 10^6$	1.05 1.08 1.06	5.0 7.6 6.3
	трет- C_4H_9OH	$(1.72 \pm 0.02) \cdot 10^6$ $(1.80 \pm 0.03) \cdot 10^6$ $(1.84 \pm 0.03) \cdot 10^6$	$(1.58 \pm 0.03) \cdot 10^6$ $(1.64 \pm 0.02) \cdot 10^6$ $(1.62 \pm 0.03) \cdot 10^6$	1.09 1.10 1.13	8.2 8.9 12.0
90% CH_3OH -НОН		$(4.07 \pm 0.02) \cdot 10^5$ $(4.15 \pm 0.09) \cdot 10^5$ $(4.11 \pm 0.08) \cdot 10^5$	$(3.86 \pm 0.02) \cdot 10^5$ $(3.83 \pm 0.04) \cdot 10^5$ $(3.83 \pm 0.02) \cdot 10^5$	1.05 1.08 1.07	5.2 7.8 6.8
	70% CH_3OH -НОН	$(1.19 \pm 0.02) \cdot 10^4$ $(1.15 \pm 0.01) \cdot 10^4$ $(1.17 \pm 0.02) \cdot 10^4$	$(1.06 \pm 0.01) \cdot 10^4$ $(1.14 \pm 0.02) \cdot 10^4$ $(1.10 \pm 0.01) \cdot 10^4$	1.12 1.01 1.06	11.0 0.1 6.0

I	2	3	4	5	6
4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂	50% CH ₃ OH-HOH	(2.69±0.03) · 10 ⁴ (2.75±0.04) · 10 ⁴ (2.69±0.02) · 10 ⁴	(2.59±0.03) · 10 ⁴ (2.58±0.02) · 10 ⁴ (2.59±0.02) · 10 ⁴	1.04 1.06 1.04	3.7 6.2 3.8
	50% CH ₃ OH-HOH	(5.34±0.12) · 10 ⁴ (5.24±0.08) · 10 ⁴ (5.42±0.07) · 10 ⁴ (5.36±0.09) · 10 ⁴	(5.08±0.09) · 10 ⁴ (5.18±0.11) · 10 ⁴ (5.10±0.08) · 10 ⁴ (5.16±0.06) · 10 ⁴	1.05 1.01 1.06 1.04	4.9 1.2 5.9 3.8
	HOH	(1.36±0.03) · 10 ³ (1.16±0.02) · 10 ³ (1.26±0.04) · 10 ³	(1.30±0.02) · 10 ³ (1.16±0.02) · 10 ³ (1.20±0.02) · 10 ³	1.04 1.00 1.05	4.5 0.0 3.4
	90% (CH ₃) ₂ CO-HOH	(1.16±0.02) · 10 ⁶ (1.03±0.02) · 10 ⁶ (1.21±0.02) · 10 ⁶ (1.19±0.01) · 10 ⁶ (1.21±0.02) · 10 ⁶	(1.03±0.02) · 10 ⁶ (1.09±0.01) · 10 ⁶ (1.12±0.02) · 10 ⁶ (1.06±0.02) · 10 ⁶ (1.06±0.01) · 10 ⁶	1.12 0.94 1.08 1.12 1.14	11.2 4.2 7.5 11.0 12.4
	40% (CH ₃) ₂ CO-HOH	(9.95±0.12) · 10 ⁵ (9.97±0.17) · 10 ⁵	(9.33±0.17) · 10 ⁵ (9.31±0.11) · 10 ⁵	1.07 1.07	6.3 6.7

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6
4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂	90% Диксан-вода	(6.08±0.09)·10 ⁷ (5.96±0.10)·10 ⁷ (6.02±0.08)·10 ⁷	(5.64±0.12)·10 ⁷ (5.60±0.09)·10 ⁷ (5.62±0.08)·10 ⁷	1.08 1.06 1.07	7.3 6.1 6.7
	40% Диксан-вода	(1.68±0.02)·10 ⁴ (1.78±0.02)·10 ⁴ (1.73±0.03)·10 ⁴	(1.55±0.03)·10 ⁴ (1.67±0.02)·10 ⁴ (1.61±0.03)·10 ⁴	1.08 1.06 1.07	7.8 6.2 7.0
	0.02M KOH	(7.76±0.12)·10 ⁵	(6.93±0.10)·10 ⁵	1.11	10.7
	90% CH ₃ OH-KOH	(7.72±0.09)·10 ⁵	(6.99±0.12)·10 ⁵	1.10	9.5
	0.02M KOH	(7.33±0.14)·10 ⁴	(6.60±0.08)·10 ⁴	1.11	10.0
	30% CH ₃ OH-KOH	(7.32±0.12)·10 ⁴	(6.56±0.09)·10 ⁴	1.12	10.4
	0.02M KOH	(1.50±0.02)·10 ⁴	(1.30±0.02)·10 ⁴	1.15	13.4
	40% (CH ₃) ₂ CO-KOH	(1.60±0.02)·10 ⁴ (1.55±0.03)·10 ⁴	(1.45±0.03)·10 ⁴ (1.42±0.02)·10 ⁴	1.10 1.10	10.0 9.4
		(7.76±0.12)·10 ⁶ (7.75±0.17)·10 ⁶	(7.09±0.10)·10 ⁶ (7.11±0.08)·10 ⁶	1.09 1.09	8.7 8.3
CI	C ₂ H ₅ OH				

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6
10	50% C ₂ H ₅ OH-HOH	(1.72±0.03) · 10 ⁵ (1.82±0.02) · 10 ⁵ (1.80±0.03) · 10 ⁵	(1.62±0.02) · 10 ⁵ (1.74±0.02) · 10 ⁵ (1.68±0.05) · 10 ⁵	1.06 1.05 1.07	5.9 4.4 6.7
	HOH	(2.44±0.04) · 10 ⁵ (2.46±0.03) · 10 ⁵	(2.30±0.04) · 10 ⁵ (2.36±0.03) · 10 ⁵	1.06 1.04	5.8 4.1
	0.5M NaOEt C ₂ H ₅ OH	(9.40±0.17) · 10 ³ (9.50±0.15) · 10 ³ (9.48±0.19) · 10 ³	(8.20±0.13) · 10 ³ (8.10±0.18) · 10 ³ (8.15±0.09) · 10 ³	1.14 1.17 1.16	12.8 14.8 14.1
	0.5M NaOH 50% C ₂ H ₅ OH-HOH	(1.40±0.03) · 10 ² (1.52±0.02) · 10 ² (1.32±0.02) · 10 ² (1.36±0.02) · 10 ² (1.40±0.01) · 10 ²	(1.20±0.02) · 10 ² (1.35± 0.01) 10 ² (1.15±0.02) · 10 ² (1.20±0.02) · 10 ² (1.19±0.01) · 10 ²	1.17 1.13 1.15 1.13 1.17	14.3 11.2 12.8 11.8 15.0

В таблице 2 приведены значения констант скоростей первого порядка, полученные в присутствии 0.02M KOH и отношения констант скоростей катализированного (k_{OH^-}) и некатализированного (k) гидролиза. Как следует из таблицы 2, величина k_{OH^-}/k для АТС и АХ существенным образом зависит от полярности среды и с ее увеличением соотношение k_{CH^-}/k уменьшается, что указывает на все уменьшающуюся чувствительность реакции к нуклеофильности реагента, а в воде константа скорости АТС не зависит от добавки щелочи. Полученная зависимость указывает на постепенный переход механизма реакции от бимолекулярного к мономолекулярному с ростом полярности среды при переходе от метанола к воде.

Из таблиц 1,2 видно, что отношение k_C^{I2}/k_C^{I4} уменьшается с увеличением полярности среды и имеет такое же направление как и изменение соотношения k_{OH^-}/k . Отношение k_H/k_D имеет обратное направление по отношению к k_{OH^-}/k . Повидимому, величина изотопного эффекта k_C^{I2}/k_C^{I4} порядка 1.10-1.15 является характерной для реакций, в которых тенденция к образованию связи проявляется в значительно большей степени, чем к разрыву связи ^{4,5,22}. Величина k_H/k_D порядка 1.10-1.15, что соответствует замедлению реакции на 10-15%, является характерной для реакций, в которых превалирующее значение имеет тенденция к разрыву связи ^{6,8,23}.

Таким образом, анализ изотопных эффектов k_C^{I2}/k_C^{I4} и k_H/k_D , а также соотношения k_{OH^-}/k , приводят к заключению, что в зависимости от полярности среды наблюдается изменение характера взаимодействия между АТС или АХ и нуклеофильным реагентом. С одной стороны, увеличение константы скорости реакции в присутствии OH^- -ионов (за исключением воды) подтверждает, что гидролиз АТС и АХ в исследуемых средах осуществляется по бимолекулярному механизму, с другой стороны - чувствительность константы скорости к увеличению нуклеофильности реагента уменьшается с увеличением полярности среды. Следовательно, гидролиз АТС и АХ в исследованных средах протекает по бимолекулярному механизму, однако в зависимости от полярности среды, ковалентному взаимодействию между молекулой

Таблица 2

Влияние d - дейтерирования на константу скорости гидролиза аллил-п-толуолсульфоната и хлористого аллила. $X-CD_2CH=CH_2$

X T°C	Растворитель	k_H , 1/сек	k_D , 1/сек	k_H/k_D	k_{OH^-} , 1/сек	k_{OH^-}/k
1 2	3	4	5	6	7	8
50	CH_3OH	$(1.61 \pm 0.02) \cdot 10^4$ $(1.70 \pm 0.03) \cdot 10^4$ $(1.69 \pm 0.02) \cdot 10^4$	$(1.55 \pm 0.02) \cdot 10^4$ $(1.65 \pm 0.03) \cdot 10^4$ $(1.63 \pm 0.02) \cdot 10^4$	1.04 1.03 1.04	$(5.26 \pm 0.08) \cdot 10^4$	3.25
50	трет- C_4H_9OH	$(1.01 \pm 0.02) \cdot 10^5$ $(1.05 \pm 0.01) \cdot 10^5$ $(0.97 \pm 0.01) \cdot 10^5$	$(1.00 \pm 0.01) \cdot 10^5$ $(1.02 \pm 0.01) \cdot 10^5$ $(1.00 \pm 0.01) \cdot 10^5$	1.01 1.03 0.97	$(3.14 \pm 0.05) \cdot 10^4$	31.1
30	90% ацетон-вода	$(1.12 \pm 0.01) \cdot 10^6$ $(1.20 \pm 0.02) \cdot 10^6$ $(1.14 \pm 0.02) \cdot 10^6$	$(1.09 \pm 0.01) \cdot 10^6$ $(1.13 \pm 0.02) \cdot 10^6$ $(1.11 \pm 0.01) \cdot 10^6$	1.03 1.06 1.03	$(2.32 \pm 0.04) \cdot 10^5$	20.0
30	40% ацетон-вода	$(9.96 \pm 0.14) \cdot 10^5$ $(9.99 \pm 0.17) \cdot 10^5$ $(9.92 \pm 0.09) \cdot 10^5$ $(9.91 \pm 0.15) \cdot 10^5$	$(9.40 \pm 0.18) \cdot 10^5$ $(9.50 \pm 0.12) \cdot 10^5$ $(9.48 \pm 0.19) \cdot 10^5$ $(9.42 \pm 0.14) \cdot 10^5$	1.06 1.05 1.05 1.05	$(1.70 \pm 0.02) \cdot 10^4$	1.71

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8
4-CH ₃ C ₂ H ₅ CO ₂	30	90% диоксан-вода	(5.96±0.09)·10 ⁷ (6.08±0.10)·10 ⁷ (6.02±0.12)·10 ⁷	(5.80±0.09)·10 ⁷ (5.92±0.12)·10 ⁷ (5.86±0.07)·10 ⁷	1.03 1.03 1.03	-	-
	30	40% диоксан-вода	(1.70±0.03)·10 ⁴ (1.76±0.02)·10 ⁴ (1.73±0.03)·10 ⁴	(1.63±0.02)·10 ⁴ (1.67±0.03)·10 ⁴ (1.59±0.03)·10 ⁴	1.04 1.05 1.09	-	-
	40	90% метанол-вода	(1.12±0.01)·10 ⁴ (1.12±0.02)·10 ⁴	(1.08±0.01)·10 ⁴ (1.18±0.01)·10 ⁴	1.03 1.02	(2.70±0.04)·10 ⁴	2.41
	40	80% метанол-вода	(1.93±0.03)·10 ⁴ (1.83±0.02)·10 ⁴ (2.03±0.03)·10 ⁴	(1.87±0.03)·10 ⁴ (1.78±0.02)·10 ⁴ (1.96±0.03)·10 ⁴	1.03 1.03 1.04	(4.38±0.07)·10 ⁴	2.24
	40	70% метанол-вода	(3.02±0.05)·10 ⁴ (3.12±0.04)·10 ⁴ (3.09±0.06)·10 ⁴	(2.91±0.04)·10 ⁴ (3.06±0.05)·10 ⁴ (3.02±0.06)·10 ⁴	1.04 1.02 1.02	(6.28±0.11)·10 ⁴	2.04
	40	60% метанол-вода	(4.59±0.08)·10 ⁴ (4.58±0.07)·10 ⁴ (4.60±0.09)·10 ⁴	(4.35±0.06)·10 ⁴ (4.30±0.05)·10 ⁴ (4.40±0.08)·10 ⁴	1.05 1.05 1.05	(9.56±0.19)·10 ⁴	2.10

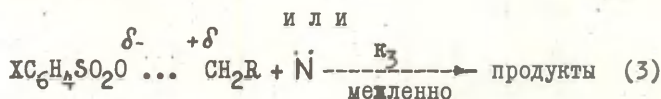
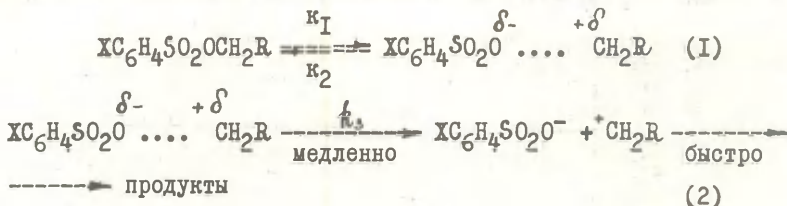
Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8
4-CH ₃ O ₆ H ₄ SO ₂ O	40	50% метанол-вода	(6.77±0.09)·10 ⁴ (6.70±0.10)·10 ⁴ (6.82±0.12)·10 ⁴	(6.40±0.08)·10 ⁴ (6.35±0.09)·10 ⁴ (6.42±0.10)·10 ⁴	1.06 1.06 1.06	(1.29±0.02)·10 ³	1.91
	40	40% метанол-вода	(9.91±0.17)·10 ⁴ (9.72±0.15)·10 ⁴ (1.01±0.01)·10 ³	(9.27±0.17)·10 ⁴ (9.07±0.20)·10 ⁴ (9.53±0.16)·10 ⁴	1.07 1.07 1.07	(1.71±0.03)·10 ³	1.76
	40	30% метанол-вода	(1.32±0.02)·10 ³ (1.26±0.01)·10 ³ (1.41±0.02)·10 ³	(1.23±0.02)·10 ³ (1.16±0.01)·10 ³ (1.29±0.02)·10 ³	1.07 1.09 1.09	(2.20±0.04)·10 ³	1.75
	40	20% метанол-вода	(1.60±0.02)·10 ³ (1.72±0.03)·10 ³ (1.60±0.02)·10 ³	(1.47±0.02)·10 ³ (1.56±0.02)·10 ³ (1.49±0.03)·10 ³	1.09 1.10 1.07	(2.74±0.03)·10 ³	1.59
	40	10% метанол-вода	(2.06±0.02)·10 ³ (2.02±0.03)·10 ³	(1.89±0.02)·10 ³ (1.72±0.02)·10 ³	1.09 1.14	(3.02±0.05)·10 ³	1.50
	40	вода	(3.56±0.06)·10 ³ (3.50±0.04)·10 ³	(3.05±0.05)·10 ³ (2.92±0.04)·10 ³	1.17 1.20	(3.48±0.15)·10 ³	1.00
	50	0.02M KOH этанол	(8.06±0.09)·10 ³ (8.02±0.16)·10 ³	(8.01±0.12)·10 ³ (7.82±0.15)·10 ³	1.00 1.03	(8.04±0.12)·10 ³	12.2

Продолжение таблицы 2.

I	2	3	4	5	6	7	8
50	этанол		$(7.68 \pm 0.14) \cdot 10^6$	$(7.94 \pm 0.09) \cdot 10^6$	0.97	$(9.40 \pm 0.08) \cdot 10^3$	I224
			$(7.82 \pm 0.09) \cdot 10^6$	$(8.02 \pm 0.13) \cdot 10^6$	0.96	$(9.53 \pm 0.10) \cdot 10^3$	I219
			$(7.78 \pm 0.12) \cdot 10^6$	$(7.98 \pm 0.18) \cdot 10^6$	0.97	$(9.45 \pm 0.07) \cdot 10^3$	I215
50	50% этанол-вода		$(1.72 \pm 0.02) \cdot 10^5$	$(1.72 \pm 0.02) \cdot 10^5$	1.00	-	-
			$(1.80 \pm 0.03) \cdot 10^5$	$(1.78 \pm 0.01) \cdot 10^5$	1.01	-	-
			$(1.75 \pm 0.03) \cdot 10^5$	$(1.72 \pm 0.03) \cdot 10^5$	1.02	-	-
			$(1.82 \pm 0.04) \cdot 10^5$	$(1.80 \pm 0.02) \cdot 10^5$	1.01	-	-
			$(1.80 \pm 0.02) \cdot 10^5$	$(1.83 \pm 0.02) \cdot 10^5$	0.98	-	-
50	вода		$(2.40 \pm 0.04) \cdot 10^5$	$(2.40 \pm 0.03) \cdot 10^5$	1.00	-	-
			$(2.48 \pm 0.08) \cdot 10^5$	$(2.44 \pm 0.04) \cdot 10^5$	1.02	-	-
			$(2.38 \pm 0.03) \cdot 10^5$	$(2.38 \pm 0.02) \cdot 10^5$	1.00	-	-
			$(2.52 \pm 0.04) \cdot 10^5$	$(2.46 \pm 0.03) \cdot 10^5$	1.02	-	-
50	0.5M C_2H_5ONa , этанол		$(9.36 \pm 0.18) \cdot 10^3$	$(9.72 \pm 0.12) \cdot 10^3$	0.96	-	-
			$(9.66 \pm 0.10) \cdot 10^3$	$(9.91 \pm 0.18) \cdot 10^3$	0.96	-	-
			$(9.47 \pm 0.12) \cdot 10^3$	$(9.86 \pm 0.19) \cdot 10^3$	0.96	-	-
			$(9.46 \pm 0.13) \cdot 10^3$	$(9.79 \pm 0.20) \cdot 10^3$	0.97	-	-

эфира и нуклеофила предшествует поляризация связи C—O АТС, либо C—Cl АХ. Ионизация ковалентной связи может приводить, как и системе, в которой два противоположно заряженных иона отделены один от другого, так и к системе, в которой катион и анион связаны электростатическим притяжением и образуют, таким образом, ионные пары²⁴⁻²⁶. Схема такого двухстадийного процесса может быть представлена следующим образом:



Эффективная константа скорости выражается уравнением (4), где $K_{\text{равн.}}$ — константа равновесия, $\text{N} \cdot$ — нуклеофил.

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} = K_{\text{равн.}} \cdot k_3 \quad (4)$$

Подтверждением образования ионных пар при сольволизе АТС являются результаты кинетических исследований АТС в H_2O и D_2O .

Из данных таблицы 3 следует, что величина изотопного эффекта $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$ остается удивительно постоянной и соответствует замедлению реакции при переходе к D_2O на 6–10%, несмотря на значительные изменения в константе скорости в зависимости от строения спиртового радикала эфира. Кроме того, в эфирах 4, 7–10 и 17–23 константа скорости в воде не изменяется в присутствии гидроксильных ионов, что подтверждает мономолекулярный механизм реакции. Следовательно, отсутствие взаимосвязи между изменениями в константах скоростей и величинами $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$ указывает на то, что соотношение $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$

Таблица 3

Константы скорости гидролиза эфиров сульфокислот в H_2O и D_2O . XSO_2Y

X	Y	$T^{\circ}C : k_{H_2O}, \text{сек}^{-1}$		$k_{D_2O}, \text{сек}^{-1}$	H_2O/D_2O	$\lambda_{max}, \text{нм}$	
		3	4			7	8
I	2			5	6		
C_6H_5	CH_3		$(5.60 \pm 0.10) \cdot 10^4$	$(5.07 \pm 0.08) \cdot 10^4$	I.10	265	I.
		60	$(5.56 \pm 0.09) \cdot 10^4$	$(5.09 \pm 0.10) \cdot 10^4$	I.09		
			$(5.58 \pm 0.07) \cdot 10^4$	$(4.99 \pm 0.06) \cdot 10^4$	I.11		
C_6H_5	C_2H_5		$(5.30 \pm 0.07) \cdot 10^4$	$(4.84 \pm 0.05) \cdot 10^4$	I.09	265	2.
		60	$(5.50 \pm 0.08) \cdot 10^4$	$(4.99 \pm 0.10) \cdot 10^4$	I.10		
			$(5.40 \pm 0.10) \cdot 10^4$	$(4.98 \pm 0.08) \cdot 10^4$	I.08		
C_6H_5	C_3H_7		$(2.02 \pm 0.04) \cdot 10^4$	$(1.82 \pm 0.02) \cdot 10^4$	I.11	262	3.
		60	$(2.08 \pm 0.02) \cdot 10^4$	$(1.80 \pm 0.03) \cdot 10^4$	I.09		
			$(2.08 \pm 0.03) \cdot 10^4$	$(1.92 \pm 0.01) \cdot 10^4$	I.08		
C_6H_5	$2-C_3H_7$	30	$(1.23 \pm 0.02) \cdot 10^3$	$(1.12 \pm 0.01) \cdot 10^3$	I.10	228	4.
			$(1.22 \pm 0.01) \cdot 10^3$	$(1.11 \pm 0.02) \cdot 10^3$	I.10		
C_6H_5	C_4H_9		$(2.35 \pm 0.04) \cdot 10^4$	$(2.23 \pm 0.03) \cdot 10^4$	I.05	261	5.
		60	$(2.49 \pm 0.05) \cdot 10^4$	$(2.33 \pm 0.04) \cdot 10^4$	I.07		
			$(2.42 \pm 0.03) \cdot 10^4$	$(2.31 \pm 0.02) \cdot 10^4$	I.05		

Продолжение таблицы 3.

I	2	3	4	5	6	7	8
C_6H_5	C_5H_{11}	60	$(3.90 \pm 0.06) \cdot 10^4$ $(3.86 \pm 0.05) \cdot 10^4$ $(4.06 \pm 0.07) \cdot 10^4$	$(3.50 \pm 0.06) \cdot 10^4$ $(3.58 \pm 0.05) \cdot 10^4$ $(3.57 \pm 0.07) \cdot 10^4$	I.II I.08 I.I4	265	6.
4- $CH_3C_6H_4$	$CH_2=CHCH_2$	40	$(3.54 \pm 0.06) \cdot 10^3$ $(3.56 \pm 0.05) \cdot 10^3$	$(3.31 \pm 0.06) \cdot 10^3$ $(3.33 \pm 0.07) \cdot 10^3$	I.07 I.07	262	7.
4- $CH_3C_6H_4$	$CH_2CH=CHCH_2$		$(5.65 \pm 0.10) \cdot 10^1$ $(5.60 \pm 0.12) \cdot 10^1$	$(5.10 \pm 0.08) \cdot 10^1$ $(5.08 \pm 0.10) \cdot 10^1$	I.II I.I0	262	8.
4- $CH_3C_6H_4$	$CH_2=C(CH_3)CH_2$	50	$(5.42 \pm 0.06) \cdot 10^3$ $(5.54 \pm 0.09) \cdot 10^3$ $(5.43 \pm 0.07) \cdot 10^3$	$(4.98 \pm 0.08) \cdot 10^3$ $(5.08 \pm 0.10) \cdot 10^3$ $(5.03 \pm 0.07) \cdot 10^3$	I.09 I.09 I.08	225	9.
4- $CH_3C_6H_4$	$CH_2=CH(CH_3)CH$	50	$(4.15 \pm 0.08) \cdot 10^1$ $(4.19 \pm 0.06) \cdot 10^1$ $(4.17 \pm 0.09) \cdot 10^1$	$(3.75 \pm 0.08) \cdot 10^1$ $(3.79 \pm 0.06) \cdot 10^1$ $(3.77 \pm 0.05) \cdot 10^1$	I.II I.I0 I.II	225	10.
4- $CH_3C_6H_4$	$CH \equiv CCH_2$	60	$(2.70 \pm 0.04) \cdot 10^4$ $(2.88 \pm 0.03) \cdot 10^4$ $(2.79 \pm 0.05) \cdot 10^4$	$(2.48 \pm 0.03) \cdot 10^4$ $(2.58 \pm 0.05) \cdot 10^4$ $(2.53 \pm 0.05) \cdot 10^4$	I.09 I.II I.I0	262	11.

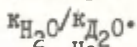
I	2	3 :	4	5	6	7	8
$4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	60	$(1.52 \pm 0.02) \cdot 10^4$ $(1.56 \pm 0.03) \cdot 10^4$ $(1.54 \pm 0.02) \cdot 10^4$	$(1.40 \pm 0.03) \cdot 10^4$ $(1.44 \pm 0.01) \cdot 10^4$ $(1.42 \pm 0.02) \cdot 10^4$	1.09 1.08 1.08	263	12.
$4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}_2$	60	$(2.40 \pm 0.04) \cdot 10^3$ $(2.62 \pm 0.03) \cdot 10^3$ $(2.56 \pm 0.02) \cdot 10^3$	$(2.30 \pm 0.03) \cdot 10^3$ $(2.41 \pm 0.04) \cdot 10^3$ $(2.37 \pm 0.03) \cdot 10^3$	1.04 1.08 1.08	263	13.
$4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$	60	$(4.78 \pm 0.08) \cdot 10^5$ $(4.79 \pm 0.10) \cdot 10^5$	$(4.53 \pm 0.06) \cdot 10^5$ $(4.54 \pm 0.07) \cdot 10^5$	1.06 1.06	225	14.
$4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$	60	$(1.57 \pm 0.02) \cdot 10^5$ $(1.60 \pm 0.03) \cdot 10^5$	$(1.46 \pm 0.03) \cdot 10^5$ $(1.50 \pm 0.02) \cdot 10^5$	1.07 1.07	229	15.
$4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	ClCH_2CH_2	60	$(5.58 \pm 0.10) \cdot 10^6$ $(5.40 \pm 0.09) \cdot 10^6$ $(5.52 \pm 0.08) \cdot 10^6$	$(5.38 \pm 0.12) \cdot 10^6$ $(5.27 \pm 0.08) \cdot 10^6$ $(5.31 \pm 0.09) \cdot 10^6$	1.04 1.02 1.04	262	16.
CH_3	CH_3	60	$(2.15 \pm 0.03) \cdot 10^4$ $(2.20 \pm 0.02) \cdot 10^4$ $(2.23 \pm 0.04) \cdot 10^4$ $(2.22 \pm 0.02) \cdot 10^4$	$(2.03 \pm 0.02) \cdot 10^4$ $(2.06 \pm 0.04) \cdot 10^4$ $(2.09 \pm 0.05) \cdot 10^4$ $(2.05 \pm 0.02) \cdot 10^4$	1.06 1.07 1.07 1.08		17.

I	2	3	4	5	6	7	8.
CH_3	C_2H_5	60	$(1.98 \pm 0.04) \cdot 10^4$ $(1.96 \pm 0.02) \cdot 10^4$	$(1.83 \pm 0.02) \cdot 10^4$ $(1.81 \pm 0.01) \cdot 10^4$	I.08 I.08		18.
C_6H_5	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	20	$(6.30 \pm 0.12) \cdot 10^4$ $(6.41 \pm 0.09) \cdot 10^4$ $(6.22 \pm 0.08) \cdot 10^4$	$(5.80 \pm 0.10) \cdot 10^4$ $(5.87 \pm 0.09) \cdot 10^4$ $(5.73 \pm 0.10) \cdot 10^4$	I.09 I.09 I.09	265	19.
$4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	20	$(2.82 \pm 0.04) \cdot 10^4$ $(2.87 \pm 0.02) \cdot 10^4$ $(2.92 \pm 0.03) \cdot 10^4$	$(2.60 \pm 0.03) \cdot 10^4$ $(2.58 \pm 0.04) \cdot 10^4$ $(2.74 \pm 0.03) \cdot 10^4$	I.08 I.11 I.07	240	20.
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	20	$(1.02 \pm 0.02) \cdot 10^3$ $(1.05 \pm 0.01) \cdot 10^3$ $(1.02 \pm 0.01) \cdot 10^3$	$(9.15 \pm 0.18) \cdot 10^4$ $(9.23 \pm 0.13) \cdot 10^4$ $(9.22 \pm 0.16) \cdot 10^4$	I.11 I.13 I.11	229	21.
$4\text{-BrC}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	20	$(1.03 \pm 0.01) \cdot 10^3$ $(1.09 \pm 0.02) \cdot 10^3$ $(1.06 \pm 0.02) \cdot 10^3$	$(9.52 \pm 0.18) \cdot 10^4$ $(9.58 \pm 0.09) \cdot 10^4$ $(9.55 \pm 0.15) \cdot 10^4$	I.08 I.13 I.11	234	22.
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	20	$(3.25 \pm 0.06) \cdot 10^3$ $(3.34 \pm 0.03) \cdot 10^3$ $(3.28 \pm 0.05) \cdot 10^3$	$(2.82 \pm 0.03) \cdot 10^3$ $(2.94 \pm 0.05) \cdot 10^3$ $(2.79 \pm 0.04) \cdot 10^3$	I.15 I.14 I.17	250	23.

характеризует, главным образом, различия в сольватации начального состояния эфиров.

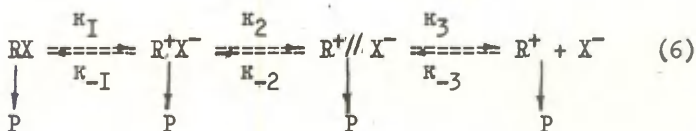
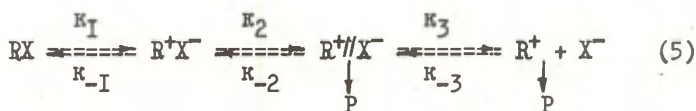
Таким образом, полученные величины изотопных эффектов $k_{C^{12}}/k_{C^{14}}$, k_H/k_D и соотношения k_{OH^-}/k подтверждают, что в зависимости от полярности среды АТС гидролизуются по моноили бимолекулярному механизму.

Сопоставление k_{H_2O}/k_{D_2O} , k_{OH^-}/k и соотношения констант скоростей различных по строению эфиров указывает, что различия в сольватации исходных эфиров в зависимости от строения спиртового радикала и заместителя в сульфокислоте незначительны. Введение электронодонорных либо электроноотрицательных заместителей в бензолсульфокислоту, не вызывает заметного активирующего либо дезактивирующего влияния на величину



На основе полученных результатов можно заключить, что при сольволизе различных по строению соединений (эфиры сульфокислот, галоидалкенилы) изменения в характере переходного состояния выражаются лишь в различной степени ковалентности рвущейся связи. Состояние вещества в растворе зависит от специфической сольватирующей способности растворителя, в результате чего происходит ионизация растворенного вещества и в зависимости от его строения и полярности растворителя происходит образование ионных пар и их разделение на ионы.

Исходя из вышеизложенного, первоначально предложенная Уинстейном концепция ионных пар, из которой следовало, что сольволитический продукт может образовываться из разделенной растворителем ионной пары или карбониевого иона (5) должна быть расширена с учетом возможности участия в реакциях нуклеофильного замещения ионных пар различного строения. В модифицированном виде схема Уинстейна (6) должна включать различные механизмы, которые могут быть реализованы в результате изменения соотношения скоростей различных стадий, образование которых и их количество в свою очередь зависит, главным образом, от строения реагирующего вещества и растворителя (где p — продукты реакции).



Л И Т Е Р А Т У Р А

- I . Р.В.Визгерт, Р.В.Сендега, Реакц.способн.орг.соедин., 5, III (1968).
- 2 . Л.Меландер, Изотопные эффекты в скоростях реакций, изд. "Мир", М., 1964.
- 3 . Е.А.Халеви. В кн. "Современные проблемы физической органической химии", изд. "Мир", М., 95 (1967).
- 4 . M.L.Bender, D.F.Hoeg, *J.Amer.Chem.Soc.*, 79, 5649(1957).
- 5 . G.Y.Buist, M.L.Bender, *J.Amer.Chem.Soc.*, 80, 4308(1958).
- 6 . R.S.Mislow, S.Borčić, V.Prelog, *Helv. Chim. Acta*, 40, 2477(1957).
- 7 . R.R.Yohnson, E.S.Lewis, *Proc.Chem.Soc.*, 1958, 52.
- 8 . W.H.Saunders, R.Glaizer, *J.Amer.Chem.Soc.*, 82, 3586(1960).
- 9 . E.S.Lewis, R.R.Yohnson, G.M.Coppinger, *J.Amer.Soc.*, 81, 3140(1959).
- IO . S.Seltzer, *J.Amer.Chem.Soc.*, 83, 2625(1961).
- II . F.Hahn, H.Walter, *Ber.*, 54, 1542(1921).
- I2 . А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Риддик, Э.Тупс. Органические растворители, ИЛ, М., 1958.
- I3 . Р.В.Сендега, Н.Г.Горбатенко, Реакц.способн.орг.соедин., 10, 673 (1973).
- I4 . Р.В.Сендега, Н.Г.Горбатенко, Б.Л.Пелех, Укр.хим.ж., 43, 1291 (1977).

15. R.E. Robertson, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 4, 213 (1967).
16. R.T. Leffek, J.A. Llewellyn, R.E. Robertson, *Canad. J. Chem.*, 38, 1585 (1960).
17. J.A. Llewellyn, R.E. Robertson, J.M.W. Scott, *Canad. J. Chem.*, 38, 222 (1960).
18. R.E. Robertson, *Suomen Kemistilehti*, A33, 63 (1960).
19. R.T. Leffek, J.A. Llewellyn, R.E. Robertson, *Canad. J. Chem.*, 38, 2171 (1960).
20. R.T. Leffek, R.E. Robertson, S.E. Sugamori, *Canad. J. Chem.*, 39, 1989 (1961).
21. R.T. Leffek, J.A. Llewellyn, R.E. Robertson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 6315 (1960).
22. H. Simon, D. Palm, *Chem. Ber.*, 92, 2701 (1959).
23. S. Borcic, M. Nikoletic, D.E. Sunko, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1615 (1962).
24. A. Streitwieser, *Chem. Rev.*, 56, 571 (1956).
25. A. J. Parker, *Quart. Rev.*, 16, 163 (1962).
26. S. Winstein, P.E. Riedel, G.S. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 885 (1961).

ИНДЕКСЫ МОДИФИЦИРОВАННОЙ СТАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

I. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРЕНЫ

О.И.Качурин, Ю.Б.Высоцкий, Е.Ю.Балабанов

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР,
г.Донецк, 340048

Поступило 30 октября 1980г.

Введены новые индексы статической модели реакционной способности ароматических соединений. Корреляционные уравнения с этими индексами описывают реакционную способность альтернантных полициклических аренов в различных реакционных сериях электрофильного замещения лучше, чем уравнение известного подхода локализации и, в отличие от последнего, отражают также влияние факторов природы реагента и реакционной среды.

Ранее одним из нас были опубликованы результаты изучения позиционной реакционной способности некоторых многоядерных углеводородов при сульфировании серной кислотой в нитробензоле¹. Особенность этих данных состоит в том, что с изменением состава среды происходит своеобразное перераспределение относительной реакционной способности положений ароматических субстратов. Качественно эти факты были интерпретированы^{1,2} на основе гипотезы о существенной роли электростатических взаимодействий субстрат-реагент в реакционной способности ароматических соединений (АРС). Однако, в недавней работе³ те же данные были рассмотрены исключительно с позиций специфической сольватации⁴. Не отрицая значимости последней, мы хотели бы отметить, что авторский анализ³, основанный на сопоставлении скоростей реакций сульфирования и детритирования, в действительности не доказывает незначительности эффектов неспецифической сольватации (если они присущи обоим

сравниваемым реакциям и близки по силе проявления).

В связи со сказанным выше нам кажется интересным поставить задачу более широкую, чем интерпретация тех или иных эффектов среды, а именно, выяснить, насколько точно APC может быть описана в рамках электростатической модели, которая в принципе должна учитывать и влияние среды (как диэлектрического континуума), и характер реагента. Как известно (см., например,⁵⁻⁷), ранние попытки такого рода не дали достаточно хороших результатов, вероятно, вследствие предельной упрощенности т. наз. "статической" модели APC. Целью настоящей работы является проверка на основе индексного (корреляционного) подхода новой модели, базирующейся на учете диполь-дипольных (—зарядовых) взаимодействий субстрат-реагент.

Согласно статической модели APC атака субстрата заряженным (или полярным) реагентом может быть описана изменением эффективной электроотрицательности атакующего атома углерода ($\Delta\alpha$)^{*}, а изменение взаимодействия этого атома с соседними (вклад которого наиболее существенен при атаке субстрата радикальным реагентом, когда $\Delta\alpha=0$) может быть учтено изменением резонансных интегралов соответствующих связей ($\Delta\beta$). Тогда, разлагая π -электронную энергию в ряд Тейлора по степеням малых $\Delta\alpha$ и $\Delta\beta$, учитывая свойства альтернантной симметрии и ограничиваясь первыми ненулевыми членами разложения, получают для изменения энергии субстрата под действием приближающегося реагента стандартное выражение статической модели APC^{6,7}:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \tilde{\pi}_{rr} (\Delta\alpha)^2 + \left(\sum_s P_{rs} \right) \Delta\beta \quad (I)$$

Поскольку в случае альтернантных углеводородов самополяризуемости атом-атом $\tilde{\pi}_{rr}$ чрезвычайно тесно коррелируют со свободными валентностями $F_r = \sqrt{3} - \sum_s P_{rs}$ (в хуккелевских расчетах они даже численно совпадают⁵), при описании APC обычно ограничиваются лишь корреляциями с $\tilde{\pi}_{rr}$.

*) Величину $\Delta\alpha$ можно отождествить с электростатическим потенциалом, создаваемым приближающимся реагентом на r -ом атоме (см.⁶ и приложение I).

Физический смысл первого члена (I) очевиден - это энергия электростатического взаимодействия между зарядом (диполем) реагента и наведенным им зарядом $q_r = \pi_{rr} \cdot \Delta \alpha$ на атакуемом углеродном атоме. Однако столь же очевидно и то, что изменение заряда на r -ом атоме с неизбежностью ведет к появлению зарядов и на остальных атомах ароматической системы $q_i = \pi_{ir} \cdot \Delta \alpha$, в результате чего появляется наведенный диполь

$$\sum_{i=1}^n (\pi_{ir} \bar{R}_i) \cdot \Delta \alpha \equiv \bar{k}_r \cdot \Delta \alpha \quad (2)$$

Здесь \bar{R}_i - радиус-вектор i -ого π -центра в произвольной системе координат. Наведенный диполь, взаимодействуя с полем реагента, вносит дополнительный вклад в энергию. Действительно, более строгое рассмотрение (см. приложение 1) показывает, что величина \bar{k}_r может рассматриваться в качестве нового квантовохимического индекса статической модели APC. Это является предпосылкой использования следующего корреляционного уравнения:

$$\lg f_r = a \Delta \pi_{rr} + b \Delta k_r \quad (3)$$

Здесь f_r - фактор парциальной скорости, знак Δ символизирует разности соответствующих величин для данного и стандартного (бензол) субстратов, а $k_r = |k_r|$. Уравнение (3) дает существенно лучшее описание APC по сравнению с однопараметровыми корреляциями типа $\lg f_r = a \Delta \pi_{rr}^8$.

Введем дальнейшее уточнение модели исходя из учета характера реагента. Допуская, что реагент приближается по линии, проходящей через атакуемый атом и центр соответствующего кольца (пространственно усредненная ось атаки), и что в случае дипольного реагента его молекула успевает принять наиболее выгодную антипараллельную ориентацию относительно индуцированного диполя, соответствующее корреляционное уравнение для дипольного реагента будет иметь вид (3), а для ионного реагента

$$\lg f_r = a \Delta \pi_{rr} + b \Delta x_r \quad (4)$$

где $x_r = k_r \cdot \cos \theta$, θ - угол между вектором наведенного диполя и осью атаки.

Индексы k_r и α_r по смыслу аналогичны параметрам μ и λ соответственно из 1,2; так, величина $\pi_{rr}\Delta\mu$ (см.², приложение) тесно связана (конечно, в рамках соответствующих приближений) с величиной k_r .

Разноречивость предсказаний статической и динамической моделей, известная в литературе как случай "пересечения" (см.⁵, стр.325), по-видимому, объясняется тем, что в статической модели совершенно пренебрегают образованием связи реагент-субстрат, т.е. частичным переносом заряда с первого на второй. В известном подходе Нагакуры⁹ учет структур с переносом заряда приводит к зависимости расчетных величин APC от потенциала ионизации субстрата (или его электронного сродства в реакциях нуклеофильного замещения). Естественно предположить, что и в рамках данной модели учет потенциала ионизации субстрата (I_s), наряду с π_{rr} и k_r улучшит ее согласие с экспериментом, причем коэффициент при I_s будет, видимо, характеризовать перенос заряда и образование новой связи*). Тогда:

$$\lg f_r = a \Delta \pi_{rr} + b \Delta k_r + c \Delta I_s$$

(или аналогичное уравнение с α_r). Поскольку значения I_s известны не для всех полициклических субстратов, в данной работе вместо них использованы коэффициенты при β в выражении для энергии высшей занятой орбитали (m_m), которые, как известно, (ср.⁵) линейно коррелируют с I_s :

$$I_s = 5.978 + 3.229 m_m \pm 0.1 \quad (\text{эВ})$$

(В этой корреляции использованы значения I_s ¹⁰, полученные методами фотоионизации и спектральным, а значения m_m вычислены по простому методу MOX). Окончательный вид уравнений для корреляции APC:

$$\lg f_r = a \Delta \pi_{rr} + b \Delta k_r + c (-\Delta m_m) \quad (5)$$

$$\text{или} \quad \lg f_r = a \Delta \pi_{rr} + b \Delta \alpha_r + c (-\Delta m_m) \quad (6)$$

*) С иных принципиальных позиций обосновывается необходимость учета I_s в APC в работе 13.

Для проверки уравнений (5) и (6) использованы все наиболее представительные реакционные серии электрофильного замещения в полициклических аценах, причем для возможно более полного набора ароматических позиций (см. примечания к табл.2). Из корреляций исключены лишь позиции, отягощенные сильными пространственными затруднениями (4-фенантрил, 1-трифенилил), а также субстраты флуорен, бифенилен и флуорантен. Для первого из названных субстратов расчет квантовохимических индексов в π -электронном приближении затруднителен. Данные реакционной способности бифенилена, как известно ^{11,12}, не укладываются в общие корреляции (в рамках динамической модели), по-видимому, вследствие значительной структурной напряженности субстрата. Флуорантен исключен из корреляции ввиду принадлежности его к неальтернантным углеводородам, для которых, строго говоря, нельзя ожидать выполнения простых соотношений типа (5) и (6).

В корреляции включены также две S_N1 сольволитические серии. Основанием для включения является то, что удаление аниона в лимитирующей стадии этих реакций и развитие положительного заряда на внециклическом углеродном атоме точно моделирует ситуацию электрофильной атаки.

Квантовохимические индексы \mathcal{H}_{rr} , k_r и \mathcal{E}_r , вычисленные в связанном варианте теории возмущений в π -электронном приближении методом МО ЛКАО ССП, приведены в таблице 1, а параметры и показатели корреляций - в таблице 2. Подчеркнем, что в настоящей работе использовались те же самые параметры π -электронного гамильтониана, что и в прежних расчетах УФ и ЯМР-спектров, диамагнитных восприимчивостей, электрических поляризуемостей, констант расщепления в нулевом поле альтернантных углеводородов (см. ¹⁴). Хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных физико-химических характеристик дает основание полагать, что рассчитанные в том же приближении индексы APC будут правильно отражать химическое поведение исследуемых молекул.

Для оценки адекватности предложенной модели существенно следующее:

Таблица I

Квантовохимические индексы полициклических аренов

№ пози- ций	Субстрат	r	$\alpha_{rr, \text{эВ}}^{-1}$	$k_{r, \text{А} \cdot \text{эВ}}^{-1}$	$\alpha_{r, \text{А} \cdot \text{эВ}}^{-1}$	m_m^5
I	Бензол		0.1201	0.1315	0.1315	1.000
2	Бифенил	3	0.1198	0.1286	0.1141	0.704
3	—	4	0.1223	0.1724	0.1724	
4	Нафталин	I	0.1283	0.1520	0.1518	0.618
5	—	2	0.1207	0.1522	0.1417	
6	Антрацен	I	0.1297	0.1600	0.1590	0.414
7	—	2	0.1213	0.1702	0.1489	
8	—	9	0.1433	0.1972	0.1972	
9	Фенантрен	I	0.1281	0.1770	0.1461	
10	—	2	0.1208	0.1536	0.1510	0.605
11	—	3	0.1218	0.1633	0.1542	
12	—	9	0.1265	0.1782	0.1569	
13	Пирен	I	0.1324	0.2118	0.1899	
14	—	2	0.1198	0.1327	0.1327	0.445
15	—	4	0.1269	0.1771	0.1543	
16	Перилен	3	0.1330	0.2391	0.2391	0.340
17	Трифенилен	2	0.1216	0.1610	0.1593	0.67
18	Хризен	6	0.1287	0.1928	0.1754	0.52
19	Флуорантен*)	I	0.1274	0.1598	0.1285	
20	—	2	0.1203	0.1425	0.1346	
21	—	3	0.1314	0.1822	0.1822	0.618
22	—	7	0.1255	0.1132	0.1083	
23	—	8	0.1218	0.1567	0.1561	

*) Для длины связи в пятичленном цикле 1.486 Å ($\beta = -1,946 \text{ эВ}$)

1. Новые индексы K_r или α_r описывают АРС даже лучше, чем традиционный \mathcal{J}_{rr} — ср. значения I_{mq} и Γ_{nq} в табл.2. Лишь в сериях детритирования и бромирования $\Gamma_{mq} \approx \Gamma_{nq}$.

2. Совместное применение индексов \mathcal{J}_{rr} и K_r (α_r) более эффективно, чем использование каждого из них в отдельности⁸.

3. Почти во всех случаях дополнительный учет члена с I_s ведет к улучшению корреляции. Так, отношение остаточных дисперсий для корреляций по двухпараметровым (без I_s) и трехпараметровым уравнениям $F_{23} = S_{(2)}^2 / S_{(3)}^2$, как правило, больше единицы (табл.2). Хотя сравнительно низкие значения F_{23} отвечают невысокой надежности вывода, следует отметить, что в корреляциях по (5) и (6), в отличие от корреляций по (3) и (4), точки для бензола четко ложатся на регрессионную гиперповерхность (см. столбец свободных членов). То же относится и к некоторым иным позициям (пиренил-2, бифенилил-4, нафтил-2).

В целом, применение уравнений (5) и (6) для корреляции АРС следует признать успешным. Неблагоприятными факторами являются значительная взаимная закоррелированность индексов (см. столбцы Γ_{ml} , Γ_{mr} и Γ_{nr}) и малые объемы выборок при большом числе определяемых коэффициентов. Это обуславливает большую величину стандартных ошибок оценки коэффициентов a , b и c (см. соответствующие столбцы табл.2). По той же причине приведенные ниже оценки значимости выводов относятся к высокому уровню риска (20%, если не указано иное).

Отметим, что в общем оправдывается теоретически предсказанное различие в поведении ионных и молекулярных реагентов: реакции с участием первых лучше описываются уравнением (6), а вторых — (5). Этот вывод значим для серий сульфирования и бромирования; в сериях детритирования, сольволиза и нитрования оба уравнения дают близкие результаты, но ни в одном случае нет значимых различий в противоположном направлении. Вряд ли это можно приписать случайности. Поэтому дальнейший анализ для серий детритирования, сольволиза и сульфирования будем проводить на основе уравнения (6), а для нитрования и галогенирования — на основе (5).

ТАБЛИЦА 2

КОРРЕЛЯЦИЯ ЛОГАРИФМА ФАКТОРА ПАРЦИАЛЬНОЙ СКОРОСТИ
РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ПО УРАВНЕНИЯМ (5) и
(6)

РЕАКЦИОННАЯ СЕРИЯ	АРОМАТИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ ^{а)}	№	Урав- нение	R ^{е)}	S ^{ж)}	
ПРОТОДЕТРИТИИ- РОВАНИЕ ^{к)}	I-18	18	(5) (6)	0.978 0.979	0.43 0.43	I 2
АЦЕТОЛИЗ АРИЛМЕ- ТИЛТОЗИЛАТОВ ^{л)}	I, 4, 5, 7, 10- -12, 14, 15	9	(5) (6)	0.942 0.948	0.31 0.30	3 4
АЦЕТОЛИЗ АРИЛМЕ- ТИЛМЕРКУРИПЕР- ХЛОРАТОВ ^{м)}	I, 4-6, 10-12	7	(5) (6)	0.976 0.975	0.40 0.41	5 6
НИТРОВАНИЕ AcONO ₂ ^{н)}	I, 3-5, 9-13, 16-18	12	(5) (6)	0.968 0.968	0.38 0.38	7 8
СУЛЬФИРОВАНИЕ 0,9 мол/кг H ₂ SO ₄ в PhNO ₂ ^{о)}	I-5, 9-13	11	(5) (6)	0.948 0.975	0.85 0.60	9 10
СУЛЬФИРОВАНИЕ 2,0 мол/кг H ₂ SO ₄ в PhNO ₂ ^{п)}	I-5, 9-12	9	(5) (6)	0.859 0.940	0.94 0.62	11 12
СУЛЬФИРОВАНИЕ 5,5 мол/кг H ₂ SO ₄ в PhNO ₂ ^{п)}	I-5, 9-12	9	(5) (6)	0.895 0.957	0.74 0.48	13 14
СУЛЬФИРОВАНИЕ 8,0 мол/кг H ₂ SO ₄ в PhNO ₂ ^{п)}	I-5, 9-12	9	(5) (6)	0.905 0.961	0.61 0.40	15 16
МОЛЕКУЛЯРНОЕ БРОМИРОВАНИЕ ^{р)}	I, 3-5, 8, 12, 13, 18	8	(5) (6)	0.997 0.989	0.40 0.80	17 18
МОЛЕКУЛЯРНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ^{о)}	I-4, 9, 11-13, 17	9	(5) (6)	0.957 0.947	0.95 1.05	19 20

Продолжение таблицы 2

	a ^{в)}	b ^{в)}	c ^{в)}	d ^{г)}
I	156 ± 24	23.3 ± 5.5	2.99 ± 0.87	0.06
2	145 ± 25	24.0 ± 5.6	3.45 ± 0.83	0.06
3	63.1 ± 41.1	23.0 ± 9.1	1.44 ± 0.74	0.09
4	42.7 ± 43.1	45.3 ± 16.4	1.65 ± 0.66	-0.06
5	170 ± 51	10.4 ± 16.3	3.45 ± 1.46	-0.11
6	161 ± 58	18.9 ± 40.8	3.26 ± 2.03	-0.09
7	74.2 ± 39.7	7.34 ± 7.12	4.82 ± 1.33	-0.05
8	78.3 ± 39.0	6.03 ± 6.72	5.06 ± 1.26	0.03
9	77.2 ± 58.0	49.2 ± 17.3	3.33 ± 2.86	-0.36
10	15.3 ± 45.7	65.1 ± 13.4	4.46 ± 1.85	-0.44
11	84.0 ± 108	48.6 ± 23.9	3.24 ± 3.20	-0.33
12	39.9 ± 73.6	59.8 ± 15.1	4.12 ± 1.97	-0.33
13	118 ± 85	44.0 ± 18.8	2.38 ± 2.51	-0.26
14	81.2 ± 56.9	51.6 ± 11.7	3.27 ± 1.52	-0.27
15	140 ± 70	39.5 ± 15.6	1.00 ± 2.09	-0.21
16	110 ± 47	45.1 ± 9.6	1.80 ± 1.26	-0.21
17	264 ± 31	48.7 ± 10.9	5.76 ± 1.76	-0.15
18	233 ± 73	37.3 ± 26.6	9.04 ± 2.95	-0.37
19	231 ± 117	48.4 ± 19.8	3.30 ± 3.71	0.05
20	231 ± 131	45.2 ± 22.8	5.22 ± 3.83	-0.16

Продолжение таблицы 2

	$\Gamma_{mn}^{д)}$	$\Gamma_{mp}^{д)}$	$\Gamma_{mq}^{д)}$	$\Gamma_{np}^{д)}$	$\Gamma_{nq}^{д)}$	$\Gamma_{pq}^{д)}$	$F^{з)}$	$F_{23}^{и)}$
1	0.694	0.551	0.899	0.616	0.866	0.751	105	1.73
2	0.729	0.551	0.899	0.558	0.868	0.751	106	2.10
3	0.581	0.194	0.665	0.503	0.875	0.666	13.1	1.46
4	0.678	0.194	0.665	0.406	0.873	0.666	14.7	1.87
5	0.468	0.611	0.872	0.704	0.693	0.874	20.1	2.15
6	0.697	0.611	0.872	0.882	0.882	0.874	18.9	1.39
7	0.766	0.747	0.848	0.818	0.867	0.938	30.8	2.36
8	0.724	0.747	0.848	0.768	0.819	0.938	39.2	2.69
9	0.720	0.703	0.811	0.751	0.911	0.822	20.9	1.04
10	0.787	0.703	0.811	0.695	0.947	0.822	44.7	1.60
11	0.365	0.442	0.532	0.531	0.784	0.673	4.7	1.00
12	0.404	0.442	0.532	0.389	0.862	0.673	12.7	1.56
13	0.365	0.442	0.622	0.531	0.799	0.672	6.7	0.98
14	0.404	0.442	0.622	0.389	0.865	0.672	17.9	1.60
15	0.365	0.442	0.689	0.531	0.792	0.608	7.5	0.87
16	0.404	0.442	0.689	0.389	0.869	0.608	20.2	1.17
17	0.714	0.765	0.928	0.854	0.903	0.919	236	2.95
18	0.824	0.765	0.928	0.810	0.907	0.919	58.2	2.69
19	0.670	0.732	0.856	0.718	0.880	0.823	18.1	0.97
20	0.629	0.732	0.856	0.611	0.814	0.823	14.4	1.14

примечания к таблице 2

а) Нумерация позиций как в таблице I. б) Объем выборки.
 в) Приведены стандартные ошибки оценки коэффициентов.
 г) Свободный член. д) Парные коэффициенты корреляции. Индексы m , n , p и q символизируют ΔT_{rr} , ΔK_r ($\Delta \alpha_r$), $-\Delta(m_m)$ и $\lg f$ соответственно. е) Эмпирический коэффициент корреляции. ж) Стандартная погрешность оценки. з) Критерий Фишера, относящийся к регрессии ($F = S_{\text{рег}}^2 / S_{\text{ост}}^2$). и) Отношение остаточных дисперсий в корреляциях по (3) или (4) и по (5) или (6). к) Данные, суммированные в ^{11,15}. Система CF_3COOH (98.04%) - CCl_4 (1.96%), 70°C. $\lg f$ для трифенилена-2 пересчитаны ¹⁶ от иной системы, а для антрацена - из серии дейтеродепротонирования ¹¹. данные для детритирования 3- и 4- H^3 -бифенила взяты из ¹⁷, причем величина $\lg f_3$ (-0.22) рассчитана для стандартной системы, используя соответствующее значение для системы $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{CF}_3\text{COOH}$, 25°C и значения $\lg f_4$ для обеих систем. Пересчет основан на предположении, что величина $\lg f_3 / \lg f_4$ одинакова в обеих системах. л) В AcOH при 40°C ¹². м) В AcOH при 24.9°C ¹⁸. н) В Ac_2O при 0°C ^{19,20}. о) Данные работы ¹, дополненные значениями $\lg f$ для антрацена-9 и пирена-1 (6.08 и 6.39 соответственно - О.И. Качурин и Л.И. Величко, в печати). п) Работа ¹. р) 50%-ная AcOH при 25°C. Относительные скорости для всех субстратов, кроме бензола, бифенила и нафталина экстраполированы от других сред ²¹. с) В AcOH при 25°C. Данные по скоростям и составу продуктов хлорирования бензола, бифенила, нафталина и фенантрена из работ ²²⁻²⁴. Значения $\lg f$ для пирена-1 и трифенилена-2 по ²⁵.

при указанном соотношении уравнении (5) и (6) реакционным сериям все отобранные корреляции являются хорошими, причем, как показывают данные табл.3, они явно лучше корреляций в рамках подхода локализации с использованием индексов L_r^w .

Таблица 3

Показатели корреляций $\lg f = a \Delta L_r^w + b$ для некоторых
реакционных серий

Реакционная серия	а)	a	b	r	s	F б)
Детритирование		8.60	0.56	0.960	0.56	1.70
Ацетоллиз тозилатов		6.19	0.36	0.864	0.42	1.96
Сульфирование (0.9 мол/кг H_2SO_4)		9.22	0.42	0.927	0.88	2.15
Сульфирование (8.0 мол/кг H_2SO_4)		7.70	0.04	0.880	0.61	2.33
Нитрование		5.95	0.84	0.928	0.53	1.95
Хлорирование		12.7	0.36	0.918	1.24	1.70

Примечания: а) наборы ароматических позиций те же, что и в таблице 2.

б) Отношение остаточной дисперсии в данной корреляции к таковой в (5) или (6).

Значимые (на уровне 0.95) отклонения точек от регрессионной гиперповерхности крайне редки: положение 3 бифенила в серии детритирования и положение 2 трифенилена в серии нитрования *).

Корреляционные уравнения (5) и (6) с коэффициентами, приведенными в табл.2, оказываются непригодными для описания реакционной способности флуорантена. В расчетах квантовохимических индексов для этого субстрата проводилось варьирование геометрии — длины межфрагментарной связи в пятичленном цикле в пределах 1.400–1.537 Å, — однако и эта мера не позволяет уменьшить расхождения вычисленных и экспериментальных значений $\lg f$ одновременно в положениях 1–3 и 7–8. Это можно приписать наличию π -электронных зарядов в неальтернантных углеводородах, так как в рамках статического подхода заряды также являются индексами реакционной способности 5–7 и должны учитываться при оценке APC.

*) Эти же точки выпадают из корреляций для сульфирования и хлорирования соответственно, но при надежности вывода 0.90.

Использование многопараметровых уравнений (5) и (6) позволяет, в отличие от подхода локализации, эффективно учитывать и факторы, не связанные со структурой субстрата (природа реагента, влияние среды). В этой связи интересно отметить, что предложенная модель описывает перераспределение позиционной реакционной способности полициклических субстратов при сульфировании в разных средах. Например, для сред, богатых и бедных растворителем (0,9 и 8,0 мол/кг H_2SO_4 соответственно) регрессионные уравнения типа (6) дают для относительной реакционной способности фенантрена два разные ряда, а именно: $9 \gg 3 > 2 > 1$ и $9 \gg 1 > 3 > 2$. Хотя первый из них и отличается от экспериментально установленного ($3 > 2 \gg 9 \gg 1$), но отклонения вычисленных значений от экспериментальных существенно меньше, чем в случае расчета в рамках подхода локализации. Расхождения между экспериментом и расчетом по (6) здесь наибольшие для позиции 9 и обусловлены, по-видимому, влиянием эффектов специфической сольватации⁴, не учитываемых предлагаемой моделью.

Таким образом, развиваемый подход, в общем, надежно описывает реакции электрофильного замещения в ряду альтернантных полициклических аренов, позволяя учесть зависимость APC от факторов природы реагента и реакционной среды.

х

х

х

Квантовохимические расчеты проводились с помощью ЭВМ Минск-22 по программе, использованной в предыдущей работе⁸. Для всех альтернантных углеводородов принималась стандартная геометрия (на основе правильных шестиугольников со стороной 1,400 Å). В расчетах для флуорантена проводилось варьирование геометрии - длины межфрагментарной связи в пятичленном цикле. При этом резонансный интеграл этой связи вычислялся на основе известного¹⁴ соотношения:

$$\beta = -2.354 \exp [-2.291 (R - 1.400)], \text{ эВ}$$

R - длина связи в Å.

Многомерный регрессионный анализ выполнялся по известной²⁶ программе с использованием ЭВМ ЕС 1022. Выбравка

значимо отклоняющихся точек не предусматривалась.

Приложение

Рассмотрим взаимодействие двух реагирующих молекул, расположенных на таком расстоянии друг от друга, что образованием химической связи между ними можно пренебречь (соответствующие интегралы перекрывания, а следовательно и резонансные интегралы, равны нулю). Тогда матрица порядков связей — остаточных зарядов Y , как и матрица оператора Фока, имеют блочную структуру, относящуюся к субстрату и реагенту, например, $Y = \begin{vmatrix} Y_A & 0 \\ 0 & Y_B \end{vmatrix}$, а матричные уравнения Хартри-Фока разбиваются на два связанных уравнения для соответствующих блоков. Например, для блока A :

$$[H_A + G_A(Y_A) + G_A(Y_B), Y_A]_- = 0; (Y_A)^2 = 1 \quad (1)$$

Здесь $[,]_-$ обозначает антикоммутатор, H_A — матрица одно-электронных интегралов остова молекулы A , Γ_{ps} — интегралы межэлектронного взаимодействия

$$[G_A(Y_A)]_{pq} = \Gamma_{pq}(Y_A)_{pq} - 2\delta_{pq} \sum_{s \in \{A\}} \Gamma_{ps}(Y_A)_{ss}, \quad (2)$$

$$[G_A(Y_B)]_{pq} = -2\delta_{pq} \sum_{s \in \{B\}} \Gamma_{ps}(Y_B)_{ss} \quad (3)$$

Как видно из уравнения (1), изменение электронного распределения изолированного субстрата A под действием реагента B определяется наличием в (1) матрицы $G_A(Y_B)$, которую можно рассматривать как малое возмущение, если расстояния между молекулами A и B велики. Тогда в нулевом порядке теории возмущений уравнение (1) переходит в стандартное уравнение Хартри-Фока для изолированной молекулы, а для нахождения изменения электронного распределения субстрата под действием реагента в первом порядке теории необходимо решить следующее матричное уравнение

$$N_A Y_A^1 + Y_A^1 N_A - G_A(Y_A^1) + Y_A^0 G_A(Y_B^0) Y_A^0 = G_A(Y_B^0) - Y_A^0 G_A(Y_B^0) Y_A^0 \quad (4)$$

где

$$N_A = [H_A + G_A(Y_A^0)] Y_A^0$$

В силу линейности уравнения (4) элементы матрицы Y_A^1 могут быть выражены через взаимные поляризуемости атом-атом π_{ik} и атом-связь $\pi_{i, pq}$ изолированной молекулы **A**.

Таким образом, для нахождения изменения энергии субстрата под действием реагента в первом и втором порядке теории возмущений достаточно знания само- и взаимополяризуемостей, зарядового распределения изолированных молекул **A** и **B** и их взаимного расположения. Так, аппроксимируя на больших расстояниях $\Gamma_{ik} = 1/2R_{ik}$ для энергетических поправок получаем:

$$\Delta E_A^1 = - \sum_{\substack{k \in \{A\} \\ s \in \{B\}}} \frac{q_k^A q_s^B}{R_{ks}} \quad (5)$$

$$\Delta E_A^2 = \frac{1}{2} \sum_{i, k \in \{A\}} \pi_{ik}^A \sum_{s, \ell \in \{B\}} \frac{q_s^B q_\ell^B}{R_{is} R_{k\ell}} \quad (6)$$

Подчеркнем, однако, что при построении моделей APC (при индексном подходе) обычно абстрагируются от природы реагента и от координаты реакции, что требует использования в выражениях (5) и (6) соответствующих приближений. Например, ограничивая суммирование в формулах (5) и (6) одним максимальным членом, отвечающим атому субстрату, по которому происходит атака реагента (r), и вводя обозначение

$$\Delta \alpha_B = - \sum_{s \in \{B\}} \frac{q_s^B}{R_{rs}} \quad *,$$

получаем стандартное выражение статической модели APC:

$$\Delta E = q_r^A \Delta \alpha_B + \frac{1}{2} \pi_{rr}^A (\Delta \alpha_B)^2 + \dots \quad (7)$$

Однако, можно ввести и другие приближения. Так, учитывая, что

$$\sum_{i \in \{A\}} \pi_{ik} \sum_{s \in \{B\}} q_s^B / R_{is} = (Y_A^1) = \Delta q_k^A$$

- есть не что иное, как изменение зарядов в молекуле **A** под действием реагента **B**, т.е. что формулы (5) и (6) определяют энергию электростатического взаимодействия субстрат-реагент, можно провести в этих формулах разложение по мультиполям.

*) Из этого определения видно, что $\Delta \alpha_B$ представляет собой потенциал, создаваемый реагентом в точке нахождения атакуемого атома.

Поскольку в альтернантных углеводородах все $q_k^A \equiv 0$, то можно при этом ограничиться взаимодействием наведенный диполь субстрата – заряд (или диполь) реагента. Тогда в качестве индекса реакционной способности будет выступать наведенный реагентом диполь субстрата

$$\bar{d}_A = \sum_{k \in (A)} \Delta q_k^A \bar{R}_k^A = \sum_{i, k \in (A)} \pi_{ik}^A R_{ks}^A \sum_{s \in (B)} q_s^B / R_{si} \quad (8)$$

Ограничивая суммирование в последнем выражении также ближайшим к реагенту атакуемым центром, получаем более явную (абстрагированную от реагента) зависимость \bar{d}_A , а следовательно и энергии взаимодействия, от характера позиции и типа субстрата в виде приближенного равенства

$$\bar{d}_A \approx \left(\sum_{i \in (A)} \pi_{ri}^A R_i^A \right) \Delta \alpha_B \equiv \bar{k}_r \Delta \alpha_B \quad (9)$$

Отличие этого подхода от традиционной статической модели состоит в том, что в последней принимается, что приближающийся реагент своим потенциалом наводит на атакуемом центре заряд, с которым и взаимодействует, тогда как в данном подходе рассматривается взаимодействие с зарядом (диполем) реагента наведенного диполя на субстрате. Таким образом, наведенный эталонным реагентом ($\Delta \alpha_B = 1$) дипольный момент \bar{k}_r , наряду с π_{rr} должен являться индексом APC.

Поскольку при выводе формул (7) и (9) использованы разные приближения, можно думать, что линейная комбинация \bar{k}_r с π_{rr} будет более полно описывать APC, чем каждый из этих индексов в отдельности. Возможно и иное толкование успешности совместного применения индексов \bar{k}_r и π_{rr} : учет изменения резонансных интегралов атакуемого реагентом атома углерода в рамках статического подхода приводит к появлению в качестве индексов APC свободных валентностей, которые, как отмечалось, достаточно тесно коррелируют с π_{rr} .

В случае радикального замещения, когда реагент не обладает ни зарядом, ни значительным диполем, наблюдаются хорошие корреляции APC с одним лишь π_{rr} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.И.Величко, О.И.Качурин. Реакц.способн.орг.соед., 14, 445 (1977).
2. О.И.Качурин, Л.И.Величко, в кн. Механизмы органических реакций и межмолекулярные взаимодействия, Киев, "Наукова Думка", 1979, стр.107-126.
3. А.П.Зарайский, Ж.общ.хим., 49, 2727 (1979).
4. А.П.Зарайский, О.И.Качурин, Реакц.способн.орг.соед., 10, 57 (1973).
5. Э.Стрейтвизер. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. М., "Мир", 1965, гл.7, II.
6. К.Хигаси, Х.Баба, А.Рембаум. Квантовая органическая химия. М., "Мир", 1967, гл. II.
7. Т.Пикок. Электронные свойства ароматических и гетероциклических молекул. М., "Мир", 1969, стр.101, сл.
8. Ю.Б.Высоцкий, О.И.Качурин. ДАН УССР, сер.Б, 1016 (1979).
9. S. Nagakura, Tetrahedron, 19, Suppl 2, 361 (1963).
10. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник под ред. В.Н.Кондратьева. М., "Наука", 1974, стр.351.
11. A. Streitwieser, F. S. Moverly, R. G. Jesaitis, and A. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 92, 6529 (1970).
12. A. Streitwieser, H. A. Hammond, R. H. Jagow, R. M. Williams, R. G. Jesaitis, C. J. Chang, and R. Wolf, J. Am. Chem. Soc., 92, 5141 (1970).
13. И.А.Абронин, Г.М.Жидомиров, Л.К.Гольдфарб. Докл.АН СССР, 218, 363 (1974).
14. М.М.Местечкин. Метод матрицы плотности в теории молекул. Киев, "Наукова думка", 1977.
15. R. Baker, C. Eaborn R. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin trans. II, 97 (1972).
16. A. Streitwieser, A. Lewis, J. Schwager, R. W. Fish and S. Labana, J. Am. Chem. Soc., 92, 6525 (1970).
17. L. M. Stock, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 84, 1242 (1962).
18. B. G. Van Leuwen, R. J. Ouellette, J. Am. Chem. Soc., 90, 7056 (1968).
19. M. J. S. Dewar, T. Mole, E. W. T. Warford, J. Chem. Soc., 3581 (1956).

20. A.Streitwieser, R.C.Fahey, J.Org.Chem., 27, 2352 (1962).
21. L.Altehuler and E.Berliner, J.Am.Chem.Soc., 88, 5837 (1966).
22. P.B.D. de la Mare and M.Hassan, J.Chem.Soc., 1519 (1958).
23. P.B.D. de la Mare, A.Singh, E.A.Johnson, R.Koenigsberg, J.S.Lemas, V.Sanchez del Olma, and A.M.Sexton, J.Chem.Soc., (B), 717 (1969).
24. P.B.D. de la Mare and J.S.Lemas, Rec.Trav.Chim., 86, 1082 (1967).
25. M.J.S.Dewar and T.Mole, J.Chem.Soc., 342 (1957).
26. Н.Дрейпер, Г.Смит. Прикладной регрессионный анализ. М., "Статистика", 1973.

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ 2- И 6- ХЛОРПИРИМИДИНОВ С АЛКОГОЛЯТАМИ НАТРИЯ

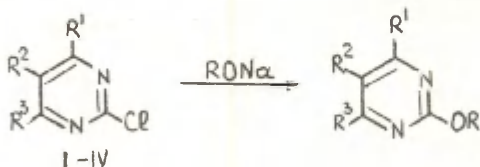
Л.П. Салицкайте, Л.Л. Ясинскас, Г.И. Денис

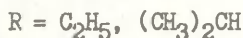
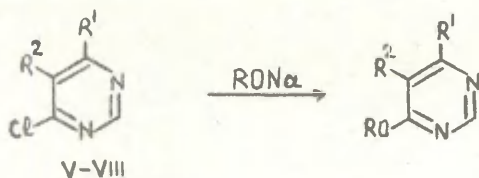
Вильнюсский государственный университет,
Химический факультет

Поступило 1 ноября 1980г.

Определены константы скорости нуклеофильного замещения хлора в ряде алкилпроизводных 2- и 6-хлорпиримидинов с этилатом и изо-пропилатом натрия в интервале температур 20–60°C. Рассчитаны энергии активации. Алкильные заместители снижают реакционную способность 2- и 6-хлорпиримидинов в реакциях с алкогелятами. Наибольшее деактивирующее влияние оказывают заместители в положении 5 пиримидинового кольца.

В работах по синтезу потенциальных биологически активных веществ, в качестве исходных соединений нами часто используются ряд алкилпроизводных 2- и 6-хлорпиримидинов¹⁻³. С целью изучения их относительной реакционной способности при взаимодействии с нуклеофильными реагентами в настоящей работе изучена кинетика следующих реакций:





В литературе очень мало данных о кинетике взаимодействия хлорпроизводных пириимидинового ряда с алкоголятами. Первая работа, в которой изучена кинетика замещения хлора в пириимидиновом кольце под действием алкоголята (для реакции 2-хлорпириимидина с этилатом натрия) опубликована в 1956 году⁴. В более поздних работах измерены константы скорости реакций нескольких производных 2-хлорпириимидина⁵ и 6-хлорпириимидина⁶ с метилатом натрия в абсолютном метаноле.

Экспериментальная часть

Исходные вещества

2-Хлорпириимидины (I-IV) получены восстановлением соответствующих 2,6-дихлорпириимидинов цинковой пылью⁷⁻⁹. Соединения V-VIII синтезированы из 2-тиоурацилов. Действием никеля Ренея снимали меркапто-группу¹⁰ и при помощи хлор-окиси фосфора гидроксильную группу заменяли хлором⁷. Строение и чистота синтезированных веществ подтверждены данными элементного анализа и спектрами ПМР, записанными на приборе В 4870 "Тесла" с рабочей частотой 80 Мгц. Для всех вышеуказанных веществ сотрудниками Института Физики АН Литовской ССР проведены кванто-механические расчеты методом полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП/2) по ранее описанной методике¹¹. Рассчитывали электронные заряды на атомах, порядки связей, дипольный момент, уровни энергии и полную энергию.

Кинетические измерения

Кинетику реакций изучали в абсолютном этиловом и изопропиловом спиртах. Растворы хлорпиримидинов и алкоголятов готовили весовым методом. Начальные концентрации всех исходных веществ (как хлорпиримидинов, так и алкоголятов) равны $3,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Растворы хлорпиримидинов и алкоголятов термостатировали 20 минут, затем быстро смешивали. В момент смешивания начинали отсчет времени. Через определённые промежутки времени определяли концентрацию ионов хлора в реакционной смеси меркуриметрическим титрованием. Измерения проводили до глубины реакции 25–60% при нескольких температурах (20–60°, погрешность $\pm 0,1^\circ$). Константы скорости вычисляли по уравнению кинетики второго порядка.

Для каждого хлорпиримидина проводили по 5 опытов при 3–4 разных температурах. Константу скорости находили как среднее арифметическое значений констант всех опытов при данной температуре.

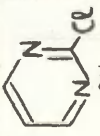
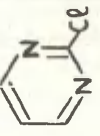
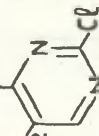
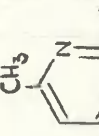
Результаты и их обсуждение

В таблице приведены результаты кинетических исследований и некоторые данные из кванто-механических расчётов.

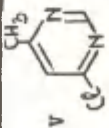
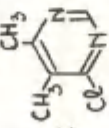
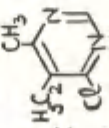
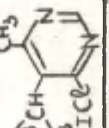
Полученные кинетические данные показывают, что алкильные заместители в любых положениях пиримидинового кольца замедляют нуклеофильное замещение хлора. Наибольшее замедляющее действие оказывают алкильные группы в положении пятом. Влияние алкильных заместителей в основном обусловлено не пространственными затруднениями, а электронными или сольватационными факторами (см., напр., соединения II, III и VII, VIII в таблице). Не видно четкого соответствия между реакционной способностью хлорпиримидинов I–VIII и распределением зарядов в их молекулах, рассчитанными методом ПППД/2.

В работе⁵ показано, что влияние заместителей на реакционную способность 2-хлорпиримидинов аналогично для реакций с метилатом натрия и пиперидином. Это даёт основание

Таблица

Формула	$R = C_2H_5$			$R = (CH_3)_2CH$			Электронные за- ряды на атомах		Диполь- ный мо- мент в Д
	Темп. °C	к.10 ⁴ а	E_A δ	Темп. °C	к.10 ⁴	E_A	C ₂	C ₆	
 I	20	2,60±0,12 ^e		20	2,46±0,01				Д 4,619
	30	5,50±0,04	14,4±	30	6,31±0,05	15,0±	0,297	0,144	
	40	13,0±0,2	0,6	40	14,02±0,26	0,5			
 II	20	0,77±0,15		20	0,90±0,01				4,998
	30	2,20±0,02	18,2±	30	2,76±0,05	15,5±	0,303	0,150	
	40	7,40±0,29	0,4	40	5,01±0,04	0,6			
 III	20	0,072±0,003		30	0,29±0,00				5,241
	40	0,58±0,01	18,7±	40	0,74±0,00	15,6±	0,292	0,128	
	50	1,42±0,05	1,3	50	1,53±0,00	0,7			
 IV	60	3,14±0,04		60	3,37±0,08				
	30	0,56±0,01		30	0,73±0,01				5,352
	40	1,32±0,05	18,9±	40	1,65±0,04	16,0±	0,308	0,192	
	50	3,40±0,03	0,9	50	3,46±0,02	0,8			
	60	7,02±0,12		60	7,75±0,06				

Продолжение таблицы

Формула	R = C ₂ H ₅		R = (CH ₃) ₂ CH			Электронные заряды на атомах		Дипольный момент в эд
	Темпер. °C	к. 10 ⁴	E _A	Темпер. °C	к. 10 ⁴	E _A	C ₂ C ₆	
 V	20	4,70±0,14		20	2,86±0,05		0,243	3,966
	30	12,00±0,07	13,9±	30	5,31±0,11	13,7±		
	40	24,00±0,35	0,5	40	12,81±0,13	0,5		
 VI	30	1,80±0,01		30	1,16±0,02		0,196	2,977
	40	4,40±0,02	16,7±	40	2,93±0,01	17,1±		
	50	9,80±0,06	0,6	50	6,77±0,30	0,6		
 VII	30	0,88±0,02		30	0,74±0,00		0,198	2,621
	40	1,90±0,02	17,4±	40	1,66±0,01	17,8±		
	50	4,50±0,11	0,7	50	3,22±0,02	0,6		
 VIII	30	0,91±0,01		30	0,46±0,00		0,195	2,584
	40	2,02±0,03	16,0±	40	1,00±0,01	15,0±		
	50	4,48±0,01	0,8	50	2,01±0,03	0,8		
	60	9,22±0,18		60	3,97±0,01			

а Константы скорости второго порядка (л/моль.сек)

б Энергии активации (ккал/моль)

с Электронные заряды на атомах и дипольный момент рассчитаны методом ШИЦ/2

д Экспериментальные значения равно 3,58 э (в бензоле, 25°) 12

е Приведены стандартные погрешности.

использовать полученные нами кинетические данные для оценки относительной активности замещенных хлорпиримидинов в реакциях с алифатическими аминами, которые широко используются при синтезах возможных биологически активных соединений.

Литература

1. Л.П.Салицкайте, Л.Л.Ясинскас, С.П.Тумкявичюс, Тезисы докладов межуниверситетской научной конференции с участием фармакологов Латвийской и Эстонской ССР, В., 18-19 декабря 1975 г., стр. 100.
2. Л.П.Салицкайте, Л.Л.Ясинскас, Рукопись деп. в ВИНТИ 31 января 1978 г., 360-78 Деп.
3. Л.П.Салицкайте, Материалы конференции молодых ученых и специалистов Естественного и Химического факультетов ВГУ 22 октября 1980 г., стр. 104.
4. N.B.Chapman, D.Q.Huassell-Hill, J.Chem.Boc., 1563(1956).
5. С.М.Шейн, В.П.Мамаев, О.А.Загуляева, А.И.Швец, Реакц. способн. орг. соед., 2, 65(1965).
6. M.Forchiasin, G.Illuminati, G.Sleiter, J.Heterocycl. Chem., 6, 879(1969).
7. J.R.Marshall, J.Walker, J.Chem.Soc., 1004(1951).
8. S.Sugawara, S.Yamada, M.Narahaashi, J.Pharm.Soc. Japan, 71, 1345(1951); C.A. 46, 8034(1952).
9. T.Matsukawa, B.Chita, J.Pharm.Soc.Japan, 69, 489(1949); C.A. 44, 3455(1950).
10. T.Natsukawa, M.Yoshida, J.Pharm.Soc.Japan, 69, 27(1949); C.A. 44, 3453(1950).
11. А.Тамулис, В.Шалнене, Л.Архипова, Г.Денис, Литовский физический сборник, 1, 108(1976).
12. Справочник по дипольным моментам, М., Высшая школа, 1971, стр. 146.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ρ° ОТ СРЕДЫ

I. Статистическая обработка данных

В.М. Нуммерт, В.А. Пальм
Тартуский государственный университет,
Лаборатория химической кинетики и катализа

Поступило 15 ноября 1980г.

В целях проверки соблюдения соотношения $\log k - \rho^\circ = \text{const}$ (j и s — индексы реакционной серии и среды, соответственно) в случае различных сред, нами были обработаны имеющиеся данные, относящиеся к I4 реакционным сериям с варьируемым заместителем: рКа бензойных кислот, фенолов, анилиновых ионов, диметиланилиновых ионов, тиафенолов, пиридиниевых ионов, сопряженных кислот пиридин- N -оксидов; величины $\log k$ для щелочного гидролиза этилбензоатов, фенилацетатов, фенилтозилатов, фенилдиметилтиофосфинатов и для сольволиза бензилхлоридов и кумилхлоридов. Из растворителей, кроме воды, охвачены метанол, этанол, 1- и 2-пропанола, бутанол, метил-2-пропанол, ацетонитрил, нитрометан, ДМФА, ДМСО, ацетон и бинарные смеси воды с метанолом, этанолом, диоксаном, ДМСО, ацетоном и концентрированные водные растворы бромистого тетрабутиламмония и перхлората натрия. Общее число рассмотренных серий составляло 190.

При изучении солевых эффектов в случае электронейтральных заместителей I^{-I3} , нами было обнаружено постоянство

разности:

$$\rho_{js} - \rho_{jo} = \text{const} \quad (1)$$

Индексы j и s обозначают реакционную серию и среду, соответственно. В качестве стандартной среды была выбрана вода.

Это значит, что изменение ρ^0 при переходе от воды к некоторому данному солевому раствору не зависит от рассматриваемой реакционной серии.

В связи с этим возникает проблема о проверке применимости уравнения (1) для более широкой выборки растворителей. С этой целью нами были обработаны имеющиеся для разных растворителей данные, относящиеся к 14 реакционным сериям с варьируемым заместителем (всего 190 серий). Список этих реакций и растворителей приведен выше в резюме настоящей работы.

В настоящей работе описывается методика обработки данных и приводятся вычисленные константы реакционных серий (см. табл.).

Статистическая обработка данных осуществлялась на ЭВМ "Наири-2" с использованием программы мультирегрессионного анализа с автоматическим отбором значимых шкал аргументов и исключением по Студенту значимо отклоняющихся точек (на уровне достоверности 0,95).

Данные обрабатывались согласно следующим уравнениям:

$$\lg k^I - \lg k_0 = \Delta \lg k^I = \rho^0 \sigma^0 \quad (2)$$

$$\Delta \lg k^I = \rho^0 \sigma^0 + \rho_R^+ \sigma_R^+ \quad (3)$$

$$\Delta \lg k^I = \rho^0 \sigma^0 + \rho_R^- \sigma_R^- \quad (4)$$

$$\Delta \lg k^I = \rho^0 \sigma^0 + \rho_R^- \sigma_R^- + \rho_R^+ \sigma_R^+ \quad (5)$$

Через x обозначен фенил с одним или несколькими заместителями в мета- и пара-положениях.

В качестве величины $\lg k_0$ принималось экспериментальное значение $\lg k$ для незамещенного производного ($X=C_6H_5$).

При вычислениях использовали "рекомендованные" значения σ° и величины σ_R^+ и σ_R^- приведенные в таблицах^{15/}.

При выполнении настоящей работы в качестве основного источника исходных данных использовались выпуски Таблиц^{16, 24, 42, 45, 50}. Кроме того, привлекались данные также для ряда реакционных серий, не охваченных указанным изданием.

Если для одного и того же соединения имеется несколько практически совпадающих значений констант, использовались соответствующие арифметические средние. Если данные разных авторов различались более существенно (особенно в случае неводных растворителей), то при вычислениях использовались выборки, каждая из которых включала данные лишь одного и того же автора. Если величины ρ° для одной и той же реакционной серии, вычисленные исходя из данных разных авторов, плохо согласуются друг с другом, то все эти параллельные значения приведены в таблице. Например, для кислотной диссоциации анилиновых ионов в этаноле приведены результаты обработки четырех параллельных выборок данных.

В качестве иллюстрации на рисунках 1—3 приведены зависимости значений ρ° для различных процессов от молярного процента (M%) растворителя для систем метанол-вода, этанол-вода и диметилсульфоксид-вода. Видно, что в случае бинарных систем величина ρ° приблизительно однообразно зависит от молярного процента растворителя. Для систем метанол-вода и этанол-вода зависимости ρ° от M% спирта проходят через максимум. В системе диметилсульфоксид — вода зависимости ρ° от M% можно считать линейными во всем промежутке, начиная от чистой воды и кончая чистым диметилсульфоксидом. Однако для ионов анилина аналогичная зависимость искривлена.

Результаты обработки данных 190 реакционных серий приведены в таблице. Для обозначения растворителя использованы сокращения, приведенные в издании^{16/}.

В графе n/no знаменатель отражает общее число данных, подвергнутых регрессионной обработке, а числитель равен числу точек, оставшихся после исключения значимо отклоняющихся

Таблица

Среда (M%)	ρ^0	ρ_K^-	ρ_K^+	m/n	σ	τ	уров- нение	Источ- ник данных	Примеча- ния	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Кислотная диссоциация m- и p-замещенных бензойных кислот, 25°C										
1. H ₂ O	-0,944±0,017	0	0	18/20	0,048	0,994	3	I6		
2. H ₂ O-MeOH (30,9)	-1,36±0,12	0	-	3/3	0,13	0,884	2	I6		
3. H ₂ O-MeOH (47,6)	-1,28±0,03	0	0	5/5	0,032	0,997	3	I6		
4. H ₂ O-MeOH (51,0)	-1,53±0,16	0	0	4/4	0,19	0,916	3	I6		
5. H ₂ O-MeOH (57,3)	-1,34±0,02	0	-0,12±0,03	6/6	0,25	0,998	3	I6		
6. H ₂ O-MeOH (64,1)	-1,55±0,16	0	0	4/4	0,19	0,920	3	I6		
7. H ₂ O-MeOH (80,1)	-1,49±0,19	0	0	4/4	0,22	0,885	3	I6		
8. MeOH	-1,39±0,05	0	-0,27±0,05	14/14	0,076	0,988	3	I6		
9. H ₂ O-EtOH (16,3)	-1,34±0,03	0	-0,15±0,05	11/12	0,041	0,995	3	I6		
10. H ₂ O-EtOH (17,1)	-1,57±0,06	0	-0,15±0,05	6/7	0,058	0,996	3	I6		
11. H ₂ O-EtOH (23,6)	-1,49±0,02	0	-0,13±0,02	20/23	0,039	0,997	3	I6		
12. H ₂ O-EtOH (27,3)	-1,39±0,08	0	-0,23±0,07	6/6	0,092	0,991	3	I6		
13. H ₂ O-EtOH (29,8)	-1,40±0,05	0	-	12/12	0,072	0,987	2	I6		
14. H ₂ O-EtOH (41,9)	-1,73±0,12	0	-0,33±0,11	8/8	0,14	0,985	3	I6		
15. H ₂ O-EtOH (48,1)	-1,52±0,04	0	-0,21±0,07	8/8	0,055	0,994	3	I6		
16. H ₂ O-EtOH (51,9)	-1,57±0,03	0	-0,21±0,04	8/8	0,036	0,998	3	I6		

Продолжение таблицы

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
17.	H ₂ O-EtOH(55,3)	-1,78±0,11	0	0	6/6	0,128	0,982	3	16	
18.	H ₂ O-EtOH(69,6)	-1,64±0,05	0	0	12/12	0,069	0,990	3	16	
19.	H ₂ O-EtOH(73,6)	-1,83±0,26	0	0	7/7	0,319	0,933	3	16	
20.	H ₂ O-EtOH(85,5)	-1,89±0,19	0	-	4/5	0,11	0,986	2	16	
21.	EtOH	-1,60±0,06	0	-0,26±0,10	14/14	0,086	0,984	3	16	
22.	PrOH	-1,62±0,04	0	-0,29±0,04	13/15	0,047	0,995	3	16	
23.	1-PrOH	-1,80±0,06	0	-	4/5	0,11	0,986	2	16	
24.	t-BuOH	-3,36±0,17	0	0	5/5	0,30	0,953	3	17	
		-3,88±0,16	0	-1,74±0,65	4/4	0,149	0,975	3	17	Без 3,5-(NO ₂) ₂ производного ²
25.	HOCH ₂ CH ₂ OH	-1,34±0,03	0	-0,24±0,03	13/15	0,034	0,996	2	16	
26.	CH ₃ NO ₂	-2,56±0,09	0	0	4/4	0,100	0,981	3	18	
		-1,78±0,19	0	-0,62±0,12	13/13	0,230	0,971	3	19	
27.	CH ₃ CN	-2,49±0,11	0	0	7/7	0,270	0,940	3	16	
28.	H ₂ CN(CH ₃) ₂	-2,32±0,09	0	0	7/7	0,200	0,968	3	16	
29.	H ₂ O-DMSO(5,88)	-1,15±0,04	0	-	3/3	0,071	0,988	2	20	
30.	H ₂ O-DMSO(9,7)	-1,30±0,04	0	0	5/5	0,067	0,994	3	20	
31.	H ₂ O-DMSO(12,0)	-1,31±0,03	0	-0,17±0,03	4/7	0,024	0,999	3	16	
32.	H ₂ O-DMSO(14,0)	-1,33±0,07	0	0	4/5	0,082	0,988	3	20	
33.	H ₂ O-DMSO(19,5)	-1,42±0,08	0	0	4/5	0,091	0,986	3	20	
34.	H ₂ O-DMSO(20,2)	-1,31±0,03	0	-0,17±0,03	4/7	0,024	0,999	3	16	

Продолжение таблицы

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
35.	H ₂ O-DMSO(26,7)	-1,54±0,06	0	0	6/6	0,100	0,990	3	20	
36.	H ₂ O-DMSO(32,0)	-1,41±0,04	0	-0,36±0,04	6/7	0,035	0,998	3	16	
37.	H ₂ O-DMSO(35,5)	-1,65±0,05	0	0	5/6	0,093	0,994	3	20	
38.	H ₂ O-DMSO(48,6)	-1,88±0,05	0	0	6/6	0,096	0,995	3	20	
39.	H ₂ O-DMSO(59,0)	-1,82±0,05	0	0	6/6	0,055	0,996	3	16	
40.	H ₂ O-DMSO(59,4)	-2,00±0,07	0	0	6/6	0,13	0,992	3	20	
41.	H ₂ O-DMSO(70,0)	-2,10±0,06	0	0	6/6	0,11	0,994	3	20	
42.	H ₂ O-DMSO(82,8)	-1,97±0,01	0	-0,29±0,01	5/8	0,006	0,999	3	16	Только пара-заместители
43.	H ₂ O-DMSO(83,0)	-2,27±0,11	0	0	6/6	0,21	0,981	3	20	
44.	DMSO	-2,62±0,10	0	0	14/14	0,27	0,978	3	16	
45.	H ₂ O-D(5,03), 30°C	-1,02±0,08	0	0	11/14	0,161	0,947	3	21	
46.	H ₂ O-D(6,87)	-1,20±0,03	0	-0,23±0,04	10/10	0,033	0,997	3	16	
47.	H ₂ O-D(12,4), 30°C	-1,38±0,05	0	-0,18±0,07	11/11	0,090	0,990	3	21	
48.	H ₂ O-D(12,7)	-1,31±0,03	0	0	14/14	0,062	0,988	3	16	
49.	H ₂ O-D(13,6)	-1,33±0,02	0	-0,16±0,04	13/13	0,033	0,996	3	16	
50.	H ₂ O-D(20,0)	-1,39±0,04	0	0	14/14	0,081	0,984	3	16	
51.	H ₂ O-D(24,1), 30°C	-1,31±0,07	0	-0,24±0,10	11/11	0,130	0,979	3	21	
52.	H ₂ O-D(33,9)	-1,49±0,03	0	0	14/14	0,071	0,988	3	16	
53.	H ₂ O-D(36,2)	-1,46±0,02	0	-0,19±0,03	11/12	0,025	0,999	3	16	
54.	H ₂ O-D(45,9), 30°C	-1,47±0,12	0	-0,40±0,13	11/11	0,161	0,963	3	21	

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
55.	H ₂ O-D (50,0)	-1,53±0,04	0	0	12/12	0,081	0,987	3	16	
56.	H ₂ O-An (2,66)	-1,07±0,02	0	-0,28±0,03	12/12	0,024	0,998	3	16	
57.	H ₂ O-An (7,57)	-1,15±0,02	0	0	12/12	0,033	0,995	3	16	
58.	An	-1,80±0,08	0	-	4/4	0,060	0,996	2	16,35	
59.	H ₂ O-(C ₄ H ₉) ₄ NBr (7,75 м)	-2,09±0,08	0	0	14/16	0,105	0,982	3	16,12	

Кислотная диссоциация м- и п-замещенных фенолов, 25°C

Среды (M%)		ρ^0		ρ^+		$\rho^{\bar{}}$		ρ^+		n/n_0		σ		τ		Урав- нение		Источники данных		Примечания	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
60.	H ₂ O	-2,36±0,06	-2,08±0,22	0	26/31	0,143	0,991	4	16												
61.	H ₂ O-MeOH (19,1)	-2,50±0,03	-2,47±0,09	0	4/5	0,027	0,999	4	16												
62.	H ₂ O-MeOH (27,3)	-2,40±0,07	-2,74±0,13	0	4/4	0,022	0,999	4	16												
63.	H ₂ O-MeOH (30,9)	-2,43±0,11	-	0	4/4	0,124	0,970	2	16												
64.	H ₂ O-MeOH (43,9)	-2,67±0,08	-2,19±0,25	0	3/3	0,074	0,999	4	16												
65.	H ₂ O-MeOH (62,3)	-2,64±0,13	-2,20±0,37	0	3/3	0,109	0,997	4	16												
66.	H ₂ O-MeOH (80,1)	-2,62±0,17	-1,89±0,50	0	3/3	0,148	0,994	4	16												
67.	MeOH	-2,80±0,23	-1,87±0,57	0	5/5	0,178	0,989	4	16												
68.	H ₂ O-EtOH (7,18)	-2,46±0,08	-	0	6/7	0,079	0,994	2	16												

Продолжение таблицы

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
69.	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ (11,7)	$-2,60 \pm 0,16$	$-2,04 \pm 0,49$	0	12/13	0,180	0,979	4	I6		
70.	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ (16,3)	$-3,14 \pm 0,08$	$-2,20 \pm 0,22$	0	9/11	0,076	0,998	4	I6		
		$-2,54 \pm 0,26$	$-2,69 \pm 0,57$	0	10/11	0,196	0,981	4A	I6	Без назем- щенного про- изводного	
71.	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ (22,8)	$-2,66 \pm 0,13$	$-2,96 \pm 0,32$	0	14/15	0,127	0,991	4	I6		
72.	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ (23,6)	$-2,63 \pm 0,11$	$-2,47 \pm 0,31$	0	10/10	0,121	0,994	4	I6		
73.	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ (29,8)	$-3,22 \pm 0,06$	$-2,14 \pm 0,17$	0	8/11	0,060	0,999	4	I6		
		$-2,79 \pm 0,28$	$-2,54 \pm 0,64$	0	10/11	0,219	0,980	4A	I6	Без назем- щенного про- изводного	
74.	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ (31,7)	$-2,99 \pm 0,44$	$-2,64 \pm 0,81$	0	5/5	0,248	0,984	4A	I6		
75.	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ (69,6)	$-2,78 \pm 0,13$	$-2,49 \pm 0,37$	0	10/11	0,130	0,993	4	I6	Без назем- щенного про- изводного	
76.	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ (85,5)	$-2,94 \pm 0,18$	$-2,37 \pm 0,38$	0	10/11	0,180	0,992	4A			
		$-3,17 \pm 0,22$	$-1,42 \pm 0,53$	0	13/13	0,208	0,976	4	I6		
		$-2,98 \pm 0,20$	0	0	13/13	0,143	0,971	4A	I6		
77.	EtOH	$-2,68 \pm 0,16$	$-2,34 \pm 0,47$	0	11/11	0,166	0,988	4	I6		
78.	$1-\text{PrOH}$	$-3,07 \pm 0,12$	$-8,08 \pm 0,53$	0	6/6	0,218	0,988	4	I6		
79.	$t-\text{BuOH}$	$-5,20 \pm 0,05$	$-4,79 \pm 0,23$	0	6/6	0,097	0,999	4	I7		
80.	CH_3NO_2	$-3,76 \pm 0,08$	$(3,76 \pm 0,08)$	0	3/3	0,041	0,999	2A	I8	Для 4-го производного использ. 6-6-0 ₄	

	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
81. CH ₃ CN			-4, 14±0, 09	-5, 27±0, 36	0	8/11	0, 173	0, 998	4	22	
82. HCON(CH ₃) ₂			-3, 89±0, 30	-	0	3/4	0, 254	0, 890	2	23	
83. DMSO			-4, 08±0, 19	-4, 61±0, 68	0	9/10	0, 373	0, 989	4	22	
			-2, 79±0, 42	-2, 59±1, 00	0	9/10	0, 388	0, 942	4	16, 48	
84. H ₂ O-D(1, 81)			-2, 38±0, 30	-	0	8/8	0, 281	0, 854	2	16	
85. H ₂ O-D(5, 03)			-2, 70±0, 40	0	0	7/8	0, 543	0, 727	4	21	
86. H ₂ O-D(12, 4)			-2, 46±0, 34	-3, 16±1, 10	0	8/8	0, 422	0, 927	4	21	
87. H ₂ O-D(24, 1)			-2, 70±0, 30	-2, 54±1, 10	0	8/8	0, 424	0, 948	4	21	
			-2, 78±0, 22	-3, 01±0, 56	0	3/3	0, 176	0, 987	4	16	
88. H ₂ O-D(45, 9)			-2, 71±0, 26	-3, 66±0, 92	0	8/8	0, 355	0, 961	4	21	
89. An			-4, 77±0, 75	-4, 90±1, 56	0	8/8	0, 316	0, 986	4	16	
90. H ₂ O-Bu ₄ NBr (7, 75 M)			-3, 27±0, 93	(-3, 27±0, 093)	0	3/3	0, 083	0, 999	2A	12, 16	Для 4-НО ₂ произв- водного исполь- зования σ = σ ⁰ + δ _g

Кислотная диссоциация *m*- и *p*-замещенных анилиновых ионов, 25°C

91. H_2O	-2, 64 \pm 0, 04	-2, 80 \pm 0, 11	-0, 54 \pm 0, 10	24/32	0, 078	0, 997	5	24
92. $\text{H}_2\text{O-MeOH (30, 9)}$	-3, 01 \pm 0, 23	-	-3, 30 \pm 0, 01	3/3	0, 180	0, 992	3	24

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
93. MeOH		-3,58±0,32	-3,23±0,80	-0,89±0,23	11/11	0,175	0,994	5	24	
		-3,02			9/9	0,343	0,973		25,26	
94. H ₂ O-EtOH(11,7)		-3,44	-	-	9/9	0,076	0,989	2	25,24	
95. H ₂ O-EtOH(14,4)		-3,04±0,24	-	0	9/9	0,151	0,972	3A	27	
96. H ₂ O-EtOH(17,1)		-3,31±0,16	-	0	4/4	0,098	0,992	3	24	
97. H ₂ O-EtOH(23,6)		-3,76±0,08	-3,15±0,27	0	5/5	0,104	0,998	5	24,28	
98. EtOH		-3,54			9/9	0,302	0,985		25,26	
		-3,89±0,06	-	0	9/11	0,031	0,999	3	27	
		-4,82±0,13	-	-1,56±0,35	7/7	0,12	0,997	5	24	
		-1,76±0,22	-1,50±0,83	0	7/8	0,211	0,894	5	29	
99. OH ₃ NO ₂		-4,01±0,10	-1,40±0,14	-1,55±0,28	11/12	0,120	0,997	5	24,30	
100. CH ₃ CN		-4,02±0,15	-1,82±0,34	-1,42±0,12	11/12	0,140	0,997	5	24	
101. H ₂ O-DMsO(5,88)		-3,09±0,11	-	0	4/5	0,102	0,985	3	20,31,32	
102. H ₂ O-DMsO(9,67)		-3,20±0,26	-	0,67±0,30	6/6	0,239	0,970	3	20,31,32	
103. H ₂ O-DMsO(14,0)		-3,37±0,12	-	0	5/5	0,104	0,986	3	20,31,32	
104. H ₂ O-DMsO(19,5)		-3,47±0,28	-	0,65±0,32	6/6	0,257	0,969	3	20,31,32	
105. H ₂ O-DMsO(2,67)		-3,60±0,44	-	0,69±0,39	6/6	0,307	0,960	3	20,31,32	
106. H ₂ O-DMsO(35,0)		-3,72±0,05	-3,27±0,11	-0,68±0,06	7/7	0,034	0,999	5	38	
107. H ₂ O-DMsO(35,5)		-3,77±0,25	-	-0,80±0,30	6/6	0,237	0,978	3	20,31,32	
108. H ₂ O-DMsO(48,6)		-3,84±0,43	-	0	6/6	0,406	0,938	3	20,31,32	

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
109	H ₂ O-DMSO(59,4)	-4,09±0,44	0	0	6/6	0,414	0,940	3	20,31,32	
110	H ₂ O-DMSO(70,0)	-4,09±0,30	-	-0,90±0,36	6/6	0,282	0,987	3	20,31,32	
111	H ₂ O-DMSO(83,0)	-4,21±0,14	-	0,70±0,17	5/6	0,130	0,994	3	20,31,32	
112	DMSO	-4,04±0,08	-3,02±0,19	-0,52±0,25	4/4	0,056	0,999	5	24,33,34	
113	H ₂ O-D(4,86)	-3,14±0,25	-	0	3/3	0,193	0,981	3	24	
114	H ₂ O-D(14,3)	-3,47±0,07	-	-0,60±0,07	4/4	0,057	0,999	3	24	
115	H ₂ O-D(32,3)	-3,41±0,08	-	-0,91±0,08	4/4	0,060	0,999	3	24	
116	H ₂ O-D(48,2)	-3,24±0,15	-	-1,19±0,15	4/4	0,118	0,997	3	24	
117	Ан	-2,74±0,17	-3,83±0,35	-1,11±0,10	13/13	0,124	0,997	13	36	
Кислотная диссоциация м- и п-замещенных тиофенолов, 25°C										
118	H ₂ O	-1,97±0,10	-	-0,80±0,24	10/10	0,095	0,990	4	24,37	
119	H ₂ O-EtOH(22,3)	-2,71±0,09	-	-1,00±0,24	9/9	0,096	0,996	4	24	
120	H ₂ O-EtOH(85,5)	-2,78±0,15	-	-1,40±0,41	8/8	0,108	0,989	4	24	
Кислотная диссоциация м- и п-замещенных м,п-диметиланилиновых ионов, 25°C										
121	H ₂ O	-3,35±0,09	-0,45±0,13	-3,64±0,26	9/9	0,101	0,998	5	24	
122	H ₂ O-EtOH(23,5), 50°C	-3,64±0,19	-	-	7/7	0,194	0,973	2	24	
123	H ₂ O-EtOH(48,1)	-3,62±0,34	-	-	7/7	0,348	0,898	2	24	

Продолжение таблицы

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
124	H ₂ O-D(14,8)	-4,27±0,13	0	-3,13±0,36	8/8	0,128	0,997	5	24	
125	DMSO (35,0)	-4,00±0,08	0	-3,79±0,16	5/5	0,059	0,999	5	38	
Кислотная диссоциация 3-замещенных пиримидиновых ионов, 25°C										
126	H ₂ O	-5,78±0,09	-	-	5/5	0,073	0,999	2	24	
127	CH ₃ NO ₂	-7,32±0,42	-	-	5/5	0,022	0,995	2	39	
Кислотная диссоциация 3-замещенных сопряженных кислот пиримидин- и оксидов, 25°C										
128	H ₂ O	-2,85±0,11	-	-	3/3	0,089	0,996	2	40,41	
129	CH ₃ NO ₂	-4,51±0,12	-	-	3/3	0,094	0,998	2	39	
Щелочной гидролиз м- и п-замещенных этилбензоатов, 25°C										
130	H ₂ O	1,52±0,06	0	0,40±0,05	9/9	0,076	0,994	3	42	
131	H ₂ O-EtOH(23,6)	2,17±0,11	0	0,47±0,08	5/5	0,100	0,996	3	42	
132	H ₂ O-EtOH(33,0)	2,32±0,05	0	0,47±0,03	4/4	0,041	0,999	3	42	
133	H ₂ O-EtOH(55,3)	2,48±0,01	0	0,34±0,01	5/5	0,015	0,999	3	42	
134	H ₂ O-EtOH(68,9)	2,45±0,05	0	0,53±0,04	9/9	0,054	0,999	3	42	
135	H ₂ O-EtOH(73,8)	2,34±0,04	0	0,30±0,05	17/18	0,088	0,994	3	42	
136	H ₂ O-D(8,31)	1,98±0,09	0	0,44±0,07	4/4	0,083	0,997	3	42	
137	H ₂ O-D(12,4)	2,05±0,10	0	0,51±0,08	4/4	0,089	0,997	3	42	
138	H ₂ O-D(17,4)	2,13±0,13	0	0,55±0,10	4/4	0,119	0,995	3	42	
139	H ₂ O-D(24,1)	2,16±0,04	0	0,53±0,04	4/4	0,050	0,999	3	42	

I	II									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
140	H ₂ O-DMSO(32,0)	2,35±0,06	0	0,33±0,07	4/4	0,052	0,999	3	42	
141	H ₂ O-DMSO(59,0)	2,61±0,12	0	0,64±0,05	3/3	0,040	0,998	3	42	
142	H ₂ O-DMSO(82,8)	2,99±0,20	0	0,42±0,09	3/3	0,066	0,995	3	42	
143	H ₂ O-An(10,3)	1,88±0,12	0	0,49±0,09	3/3	0,095	0,997	3	42	
144	H ₂ O-An(15,1)	2,01±0,15	0	0,58±0,25	4/4	0,070	0,988	3	42	
145	H ₂ O-An(20,9)	2,34±0,05	0	0,39±0,04	6/6	0,049	0,999	3	42	
146	H ₂ O-An(28,3)	2,40±0,05	0	0,41±0,06	17/18	0,086	0,995	3	42	
Щелочной гидролиз М- и П-замещенных фенилацетатов										
147	H ₂ O 15°	0,94±0,08	0	0	4/4	0,073	0,974	2	43	
148	H ₂ O 25°	1,04±0,05	0	0	8/8	0,065	0,982	2	43	
149	H ₂ O 35°	1,00±0,08	0	0	3/3	0,070	0,981	2	43	
150	H ₂ O 55°	1,09±0,23	0	0	3/3	0,199	0,843	2	43	
151	H ₂ O-EtOH(23,6) 15°	1,44±0,08	0	0	3/3	0,070	0,992	2	43	
152	H ₂ O-EtOH(25,6) 25°	1,52±0,06	0	0	6/6	0,074	0,991	2	43	
153	H ₂ O-EtOH(23,6) 35°	1,42±0,09	0	0	3/3	0,079	0,989	2	43	
154	H ₂ O-EtOH(23,6) 55°	1,40±0,04	0	0	3/3	0,031	0,998	2	43	
155	H ₂ O-EtOH(73,6) 15°	1,88±0,08	0	0	3/3	0,067	0,996	2	43	
156	H ₂ O-EtOH(73,6) 25°	1,94±0,08	0	0	3/3	0,066	0,998	2	43	
157	H ₂ O-EtOH(73,6) 35°	1,85±0,14	0	0	3/3	0,125	0,986	2	43	
158	H ₂ O-D(17,5), 25°	1,46±0,09	0	0	5/5	0,078	0,988	2	44	

Продолжение таблицы

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
159.	$\text{H}_2\text{O}-\text{D}(33,1), 25^\circ\text{C}$	$1,75 \pm 0,06$	0	0	3/3	0,064	0,996	2	44	
160.	$\text{H}_2\text{O}-\text{D}(45,9), 25^\circ\text{C}$	$1,82 \pm 0,07$	0	0	3/3	0,063	0,996	2	44	
Щелочной гидролиз м- и п-замещенных фенилтозилатов										
161.	$\text{H}_2\text{O}-60^\circ\text{C}$	$1,81 \pm 0,05$	0	0	12/12	0,066	0,996	2	45	Вычислено исходя из зависимости ρ от температуры
162.	$\text{H}_2\text{O}-75^\circ\text{C}$	1,65	0	0					45	
163.	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(11,7), 60^\circ\text{C}$	$2,11 \pm 0,07$	0	0	3/3	0,067	0,992	2	45	
164.	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(31,7), 60^\circ\text{C}$	$2,45 \pm 0,06$	0	0	6/6	0,072	0,998	2	45	
165.	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(55,3), 60^\circ\text{C}$	$2,63 \pm 0,11$	0	0	4/4	0,049	0,997	2A	45	
166.	$\text{H}_2\text{O}-\text{NaClO}_4(5,3\text{M}), 75^\circ\text{C}$	$1,28 \pm 0,12$	0	0	3/3	0,081	0,983	2A	46	
Щелочной гидролиз м- и п-замещенных фенилбензоатов										
167.	$\text{H}_2\text{O}-25^\circ\text{C}$	$1,08 \pm 0,07$	0	0	4/4	0,079	0,977	2	42	
168.	$\text{H}_2\text{O}-50^\circ\text{C}$	$0,973 \pm 0,040$	0	0	4/4	0,046	0,991	2	42	

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
169	$\text{H}_2\text{O}-\text{NaClO}_4(5, \text{м})$ 50°C	0,32±0,24	0	0	3/3	0,174	0,930	2	7,47	
Щелочной гидролиз м- и п-замещенных фенилдиметилгликофосфинатов										
170.	$\text{H}_2\text{O}, 15^\circ\text{C}$	1,34±0,15	0	0	3/3	0,128	0,973	2	49	
171.	$\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}$	1,34±0,15	0	0	3/3	0,129	0,973	2	49	
172.	$\text{H}_2\text{O}, 55^\circ\text{C}$	1,29±0,07	0	0	3/3	0,018	0,993	2	49	
173.	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(23,6), 15^\circ\text{C}$	1,96±0,01	0	0	3/3	0,006	0,999	2	49	
174.	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(23,6), 25^\circ\text{C}$	1,87±0,13	0	0	3/3	0,116	0,987	2	49	
175.	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(23,6), 55^\circ\text{C}$	1,78±0,09	0	0	3/3	0,077	0,993	2	49	
176.	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(73,6), 25^\circ\text{C}$	2,20±0,11	0	0	3/3	0,097	0,993	2	49	
177.	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(73,6), 55^\circ\text{C}$	2,17±0,10	0	0	3/3	0,091	0,993	2	49	
Соли бензилхлоридов										
178.	$\text{H}_2\text{O}, 60^\circ\text{C}$	-2,04±0,12	0	-4,57±0,63	4/5	0,138	0,999	3	14	
179.	$\text{H}_2\text{O}, 50^\circ\text{C}$	-1,89±0,43	0	0	4/4	0,206	0,893	3	14	
180.	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(23,6), 50^\circ\text{C}$	-1,66±0,07	0	-0,94±0,26	13/15	0,111	0,998	3	14	
181.	$\text{H}_2\text{O}-\text{An}(19,7), 60^\circ\text{C}$	-1,36±0,09	0	0	10/11	0,142	0,999	3	14	
182.	$\text{H}_2\text{O}-(28,8), 60^\circ\text{C}$	-1,20±0,20	0	-2,58±0,61	4/4	0,176	0,959	3	14	
183.	$\text{H}_2\text{O}-\text{An}(63,2), 50^\circ\text{C}$	-0,65±0,26	0	-1,78±0,86	4/4	0,249	0,800	3	14	
184.	$\text{H}_2\text{O}-\text{DM SO}(21,0) 60^\circ\text{C}$	-1,25±0,09	0	-2,14±0,35	3/3	0,075	0,998	3	14	

Продолжение таблицы

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
185.	H ₂ O-DMO(28,5 ,60°0	-1,07±0,12	0	-1,69±0,48	3/3	0,105	0,982	3	14	
186.	H ₂ O-DMO(51,0), 60°0	-0,48±0,02	0	-1,51±0,02	3/3	0,002	0,999	3	14	
Сольволиз кумилхлоридов										
187.	MeOH, 25°0	-4,92±0,22	0	-4,41±1,48	8/9	0,273	0,975	3	14	
188.	EtOH, 25°0	-4,69±0,09	0	-4,81±0,21	7/8	0,061	0,998	3	14	
189.	1-PrOH 25°0	-4,59±0,18	0	-4,69±0,36	7/7	0,100	0,992	3	14	
190.	H ₂ O-An(68,9), 25°0	-5,06±0,11	0	-4,88±0,43	13/15	0,119	0,994	3	14	

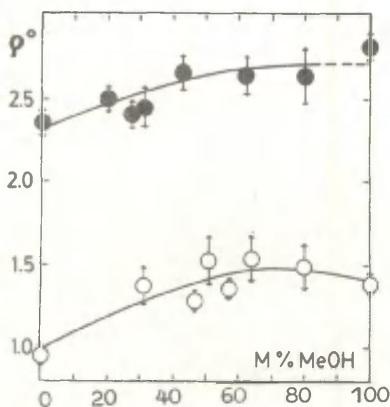


Рис. 1.

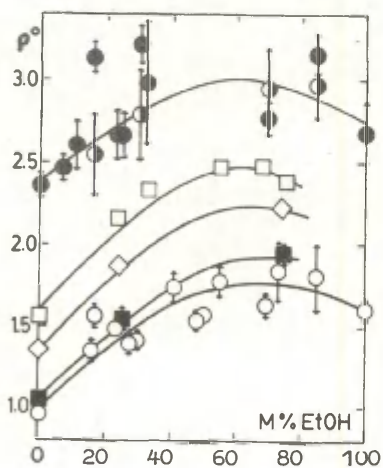


Рис. 2.

Рис. 1 и 2.

Зависимость ρ° от молярного процента (M%) метанола (рис. 1) и от молярного процента этанола (рис. 2) для бинарных систем спирт — вода.

- — Кислотная диссоциация бензойных кислот
- — Кислотная диссоциация фенолов (● — обработка данных без незамещенного производного).
- — Щелочной гидролиз этилбензоатов
- ◇ — Щелочной гидролиз фенилдиметилтиофосфинатов
- — Щелочной гидролиз фенилацетатов

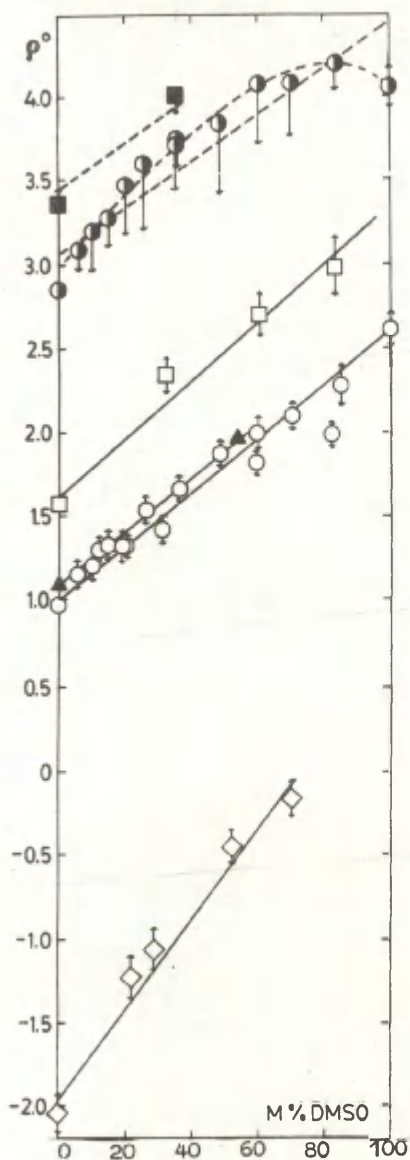


Рис. 3.

Зависимость ϵ° от молярного процента (M%) ДМСО в системе ДМСО — вода.

- — Кислотная диссоциация бензойных кислот
- ◐ — Кислотная диссоциация анилиниевых ионов
- — Кислотная диссоциация N,N-диметиланилиниевых ионов
- — Щелочной гидролиз этилбензоатов
- ▲ — Щелочной гидролиз фенилбензоатов
- ◇ — Сольволиз бензилхлоридов

точек. В графах, озаглавленных "с" и "г" приводятся общая стандартная погрешность и коэффициент корреляции, соответственно. В графе "уравнение" приводится уравнение, согласно которому обработка данных осуществлялась. Если к номеру уравнений добавлена буква "А" (например 2А), то вычисление осуществлялось согласно уравнению, левая часть которого равна $\lg k^X$ а к правой части, в качестве искомого параметра добавлен свободный член ($\lg k_0$).

Литература

1. Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт (Маремьяэ), В.А. Пальм, Реакц. способн. орган. соедин., 9, 697 (1972).
2. Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт (Маремьяэ), В.А. Пальм., 9, 871 (1972).
3. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви, Реакц. способн. орг. соедин., II, 609 (1975).
4. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви, Реакц. способн. орг. соедин., II, 911 (1975).
5. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви, Реакц. способн. орг. соедин., 13, 105 (1976).
6. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви, Реакц. способн. орг. соедин., 13, 547 (1976).
7. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, Реакц. способн. орг. соедин., 14, 273 (1977).
8. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, Реакц. способн. орг. соедин., 15, 249 (1978).
9. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, Реакц. способн. орг. соедин., 16, 250 (1979).
10. В.М. Нуммерт, Реакц. способн. орг. соедин., 15, 423 (1978).
11. J. Steigman, D. Sussman, J. Am. Chem. Soc., 89, 6406 (1967).
12. J. Steigman, D. Sussman, J. Am. Chem. Soc., 89, 6400 (1967).
13. J. Steigman, R. De. Iasi, H. Lilenfeld, D. Sussman, J. Phys. Chem. 72, 1132 (1968).

14. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, том 3(I), Москва, 1977.
15. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, том 5 (П), Москва, 1979.
16. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, том I(I), Москва, 1975.
17. M.K. Chantooni, Jr., J.M. Kolthoff, Anal.Chem., 51, 133 (1979).
18. Б.А.Королёв, Е.И.Кашковская, ЖОХ, 49, 909(1979).
19. А.Г. Козаченко, Е.М. Матросов, М.И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим. 1976, 2440.
20. J.C. Halle, R.Schaal, Anal.Chim. Acta, 60, 197 (1972).
21. D.V. Jahagirdar, D.N. Shelke, R.G. Deshpande, J.Chem. Soc., Perkin (II), 1513 (1977).
22. M.K. Chantooni, Jr., J.M. Kolthoff, J. Phys. Chem., 80, 1306 (1976).
23. C.D. Ritchie, G.H. Megerle, J. Am. Chem.Soc. 89, 1447 (1967).
24. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, том 2(I), Москва, 1976.
25. H.H. Jaffe, Chem.Revs., 93, 191(1953).
26. M. Kilpatrick, C.A. Arenberg, J.Am. Chem.Soc., 75, 3812 (1953).
27. R. Thuaiire, J. Chem. Phys. 69, № 1 23 (1972).
28. W.N. White, T. Vogálmann, M. Morse, H.S. White, J.Org. Chem., 42 162 (1977).
29. А.С. Чернобров, Л.И. Гиндин, Изв. Сибирск. отд. АН СССР, сер. хим. 14, 14 (1974).
30. Б.А. Королёв, М.А. Мальцева, А.И. Тарасов, В.А. Баснев, ЖОХ, 44, 864(1974).
31. A. Kankaanpera, M. Merilahti, Acta Chem. Scand., 26, 685 (1972).
32. G. Bates, L. Johnson, A. Robinson, Chem. Analityszna, 17, 479 (1972).
33. J. Courtat-Coupez, M. LeDemezet, Bull. Soc.chim., 1969, 1033.

34. Б.А. Королев, Г.В. Левадovская, М.В. Горелик, ЖОХ, 48, 157 (1978).
35. Н.А. Измайлoв, И.Ф. Зoбapа, Сбopник paбoт пo физ. химии. Изд. АН СССР, стр. 310 (1947).
36. Т.В. Kaшик, Г.В. Рассoлoвa, З.В. Стeпaнoвa, В.В. Кeйкo, Ж. opг. химии, 13, 1201 (1977).
37. P. De Maria, A. Fini, F.M. Hall, J.Chem.Soc., 1973, 1969
38. K. Yates, G. Welch, Can.J.Chem. 50, 474 (1972).
39. Б.А.Кopoлeв, Л.А.Осмoлoвcкaя, К.М.Дoмaев, ЖОХ, 49, 898 (1979).
40. H.N. Yaffe, G. Doak, J.Chem.Soc., 77, 444 (1955)
41. J.N. Gardner, A.R. Katritzky, J.Chem.Soc., 1957, 4375
42. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, том I(II), Москва, 1976.
43. Б.И. Истoмин, Г.Д. Елисеевa, Б.Л. Финкeльштeйн, Реакц. способн. орган. соедин., 15, 525 (1978).
44. Б.И. Истoмин, Б.Н. Бажeнoв, Г.Д. Елисеевa, Б.Л. Финкeльштeйн, Реакц. способн. орган. соедин., 16, 197 (1979).
45. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, том 2(II), Москва, 1977.
46. В.М.Нуммepт, М.В. Пийрсaлу, И.Г. Алакиви, Реакц. способн. орган. соедин., 15, 138 (1978).
47. В.М.Нуммepт, И.Г. Алакиви, Реакц. способн. орган. соедин., 13, 547 (1976).
48. А.П.Крeшкoв, Н.Ш. Алдaрoвa, А.И. Тapaсoв, В.А. Вaснeв, С.В. Виногpaдoвa, М.В. Слaвгopодcкaя, Г.И. Мигaйиmвaли, В.В. Кopшaк, Реакц. способн. орган. соедин., 7, 279 (1970).
49. Б.И. Истoмин, Г.Д. Елисеевa, Реакц. способн. орган. соедин., 16, 481 (1979).

Основность ацетанилида и 4-цианоацетанилида в водных растворах серной и хлорной кислот.

Ю.Халдна, А.Муршак, Х.Куус

Кафедра аналитической химии Тартуского государственного университета, г. Тарту, 202400, Эстонская ССР

Поступило 20 ноября 1980г.

По методу избыточной кислотности на основе УФ-спектров поглощения в водных растворах серной и хлорной кислот при +25°C рассчитаны константы основности K_{BH^+} и сольватационные параметры m^* ацетанилида и 4-цианоацетанилида. Не обнаружено признаков образования ионных пар ($BH^+ \cdot A^-$) в исследованных водных растворах.

Основность замещенных ацетанилидов изучена в нескольких работах¹⁻⁵.

Положение присоединенного протона при протонировании ацетанилидов и других амидов детально обсуждено в работе Джиффи и О'Коннор². Имеющиеся данные позволяют заключить, что ацетанилиды преимущественно присоединяют протон к карбонильному атому кислорода²⁻⁶.

В литературе приведены также данные о значениях pK_{BH^+} ряда ацетанилидов¹⁻⁴, однако данных о значении константы основности 4-цианоацетанилида в литературе ранее не опубликовано. С другой стороны, значение константы основности самого ацетанилида ранее измерялось неоднократно¹⁻⁵. Приведенные в указанных публикациях значения pK_{BH^+} ацетанилида варьируются в пределах (-1,38) + (-1,74). Указанные различия, по крайней мере частично, обусловлены применением разными авторами различных методов расчета значений

pK_{BH^+} . Несмотря на это, найденные значения pK_{BH^+} ацетанилида отличаются не очень существенно. К сожалению, значения сольватационного параметра, приведенные в этих же публикациях¹⁻⁴, согласуются весьма плохо. Если в качестве параметра, отражающегося сольватационные явления, использовать наклон n_A графика $\log I - n_A^7$, то наблюдается следующее положение. В УФ-спектрофотометрических исследованиях О'Коннора и др.², а также де Локрэна и др.¹, выполненных при длине волн 238 нм, были получены значения наклона $n_A = 1,09 + 1,12$ и $n_A = 1,1$ соответственно. При той же методике и длины волн Хашми и Джонсон³ получили $n_A = 0,60$. Эти же авторы получили близкое к этому значение $n_A = 0,66$ методом 1H ЯМР-спектроскопии. Почти такое же значение наклона ($n_A = 0,67$) получили также Тамме и Халдна⁴. Однако они проводили измерения оптической плотности не как обычно при 238 нм, а при 195–215 нм, где расположен второй максимум спектра поглощения ацетанилида. Причины столь больших различий в значениях n_A в разных публикациях трудно объясняются.

Все предыдущие измерения протонизации ацетанилида проведены с применением в качестве растворителя водных растворов серной кислоты. Водные растворы хлорной кислоты в этих целях не применялись, так как основания у которых $pK_{BH^+} > > (-3)$ имеют близкие значения pK_{BH^+} в смесях $H_2O - H_2SO_4$ и $H_2O - HClO_4$ ⁸. Однако высказано предположение о том, что ионизованная форма слабого основания (BH^+) может участвовать в равновесии⁹



где A^- является анионом сильной кислоты (например SO_4^{2-} , HSO_4^- или ClO_4^-).

Протонизация ацетанилидов представляет собой по-видимому подходящий случай установить, насколько это равновесие

(I) смещено вправо. Это вытекает из обстоятельства, что положительный заряд ионизованных амидов лишь в незначительной степени делокализован^{IO}, вследствие чего BH^+ -форма их должна иметь особо выраженную склонность к образованию ионных пар по ур. I. С другой стороны, ацетанилиды в заметной степени протонированы уже в растворах серной кислоты умеренных концентраций, в которых концентрация сульфат-ионов относительно высока. Если образование ионных пар имеет место вообще, то оно должно происходить при протонировании ацетанилидов в водных растворах серной кислоты. Нужно отметить, что образование ионных пар по ур. I в растворах хлорной кислоты менее вероятно вследствие меньшей плотности заряда ClO_4^- -ионов по сравнению с SO_4^{2-} ионами. Если ионные пары $\text{BH}^+ \cdot \text{SO}_4^{2-}$ образуются, то это должно сопровождаться некоторыми различиями протонирования ацетанилидов в растворах $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{HClO}_4$. По этой причине нами и предпринималось исследование протонизационных равновесий ацетанилидов в водных растворах обеих сильных кислот.

Экспериментальная часть

Использованные реагенты. Концентрация использованной серной кислоты ("Ос ч") устанавливалась по измерениям плотности. Для получения хлорной кислоты с более высокой концентрацией исходная 58%-ная кислота ("хч") перегонялась в вакууме. Точное значение концентрации хлорной кислоты также устанавливалось по плотности. Водные растворы обеих кислот приготавливались путем разбавления взвешенных порций кислот дист.водой с последующим повторным взвешиванием. Ацетанилид ("ч") повторно перекристаллизовался из дист.воды и имел т.пл. $114,1^\circ\text{C}$. 4-цианоацетанилид был синтезирован из 4-цианоанилина путем ацилирования в ледяной уксусной кислоте. Продукт перекристаллизовался

из дист. воды и сублимировался в вакууме при 3 мм Hg. И использованный 4-цианоацетанилид имел т.пл. 203-208°C.

Измерение спектров поглощения. Стандартные растворы оснований приготавливались путем растворения навесок чистых оснований (0,05-0,12 г) во взвешенных количествах этилового спирта. При каждой использованной концентрации кислот подготавливались по два раствора. Первый из них приготавливался путем добавления отмеренного объема (20 мл) стандартизованного раствора кислоты к известной навеске (0,08 + 0,07 г) стандартного раствора основания и последующего повторного взвешивания. Другой (раствор сравнения) приготавливался путем добавления точно такого же объема раствора кислоты к количеству чистого этанола, равному количеству стандартного раствора. УФ - спектры поглощения измерялись на спектрофотометре "Specord" в термостатируемых при + 25°C кюветах с толщиной слоя 10,3 и 1 мм.

Все измеренные растворы ацетанилида были стабильны в течение около 30 минут, необходимых для измерения спектров. Измеряемые растворы 4-цианоацетанилида, однако, оказались нестабильными. Были обнаружены небольшие изменения в спектрах, записанные с интервалами времени 15 мин. При каждой использованной концентрации кислоты по этой причине спектр поглощения регистрировался четыре раза через равные интервалы времени (15 мин.) и значения оптической плотности в момент смешивания основания с раствором кислоты были получены путем линейной экстраполяции.

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения исследуемого основания измерялись (от 190 до 300 нм) в использованных водных растворах сильной кислоты (см. рис. 1 и 2).

Спектры поглощения одного и того же основания в растворах $H_2O - H_2SO_4$ и $H_2O - HClO_4$ оказались весьма похожими

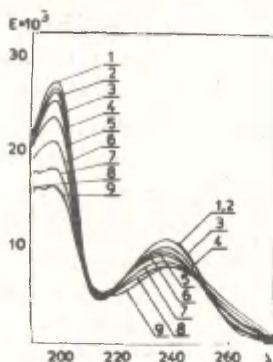


Рис.1. Спектры поглощения ацетанилида в $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$ ($+25^\circ\text{C}$): 1-вода; 2-4,3%; 3-16,6%; 4-25,7%; 5-34,6%; 6-44,9%; 7-54,6%; 8-66,4%; 9-73,3% HClO_4 .

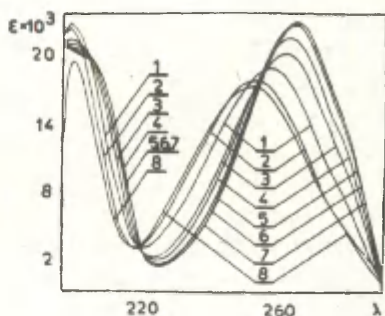


Рис.2. Спектры поглощения 4-цианоацетанилида в $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$ ($+25^\circ\text{C}$): 5-вода, 6-7,1%; 7-20,8%; 4-33,8%; 3-40,2%; 1-49,1%; 2-60,4%; 8-73,1% HClO_4 .

в случае обоих оснований. Существенного смещения коротковолнового максимума (при 198,5 нм) в спектрах поглощения ацетанилида не наблюдалось. То же самое справедливо и в отношении максимума поглощения при 240 нм в растворах хлорной кислоты. Однако этот максимум смещался от 240 нм до 244 нм при переходе от воды к 90%-ной (по весу) H_2SO_4 . Такого смещения этого максимума поглощения ацетанилида не отметили Джиффи и О'Коннор.

Было обнаружено, что положение максимума поглощения в спектре 4-цианоацетанилида при 252 ± 256 нм зависит от состава среды (см. рис. 2).

Для того, чтобы получить свободные от влияния смещений значения индикаторного отношения $I = \frac{[B]}{[BH^+]}$ был применен

Таблица I.

Параметры расчетов по АСВ

Параметры	Ацетанилид		4-цианоацетанилид	
	$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$	$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$
Количество значений длин волн	46	47	55	55
Количество раст- воров кислоты	28	26	26	16
% от общей вариации, описываемый первым вектором	94,8	91,2	96,9	95,9
и вторым вектором	3,3	5,6	2,5	3,3

метод математической статистики, называемый анализом собственных (характеристических) векторов (АСВ)¹¹⁻¹³. Соответствующая программа (У-3), основанная на алгоритм Саймондса¹¹, составлена в Fortran IV для ЭВМ ЕС-1022. Максимальный размер матрицы эксп. данных для программы У-3 предусмотрен 60 × 60.

Для обоих изученных слабых оснований при вычислениях использовалось большое число точек в спектрах поглощения (интервал между соседними точками 1 или 2 нм). Наш опыт показал, что большое количество точек является, по-видимому, необходимым, если второй вектор описывает только несколько % от общей вариации данных. Параметры, использованные при вычислениях по АСВ и % описания общей вариации данных найденными векторами приведены в табл. I.

Зависимость полученных в результате расчетов по методу АСВ первого и второго собственных векторов (СВ) от дли-

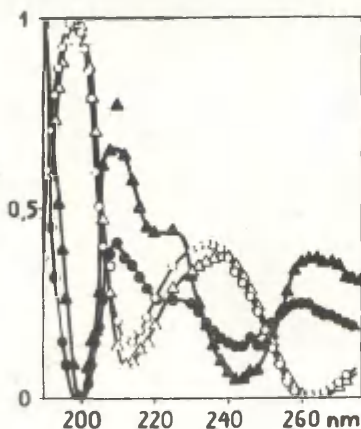


Рис. 3. Ацетанилид.

В растворах $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$:

—○— первый СВ,

—●— второй СВ.

В растворах $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$:

—△— первый СВ,

—▲— второй СВ.

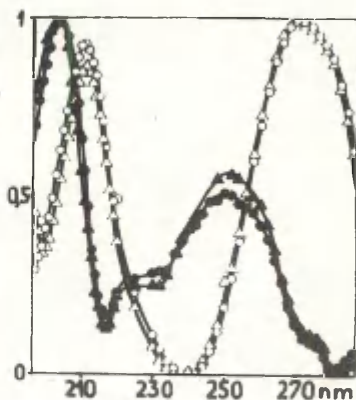


Рис. 4. 4-цианоацетанилид

В растворах $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$:

—○— первый СВ,

—●— второй СВ.

В растворах $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$:

—△— первый СВ,

—▲— второй СВ.

ны волн приведена на рис. 3 и 4.

Зависимость коэффициентов первого и второго собственных векторов от концентрации сильной кислоты (в весовых %-ах) приведена на рис. 5 и 6.

На рис. 3 + 6 можно видеть, что форма кривых первого и второго СВ не зависит от применяемой сильной кислоты. Это можно рассматривать как косвенное свидетельство того, что BH^+ -формы исследуемых слабых оснований не образуют ионных пар.

Протонизация как функция от концентрации кислоты описывается коэффициентами первых полученных СВ (см. рис. 5 и 6), которые и были непосредственно использованы¹³ для расчета значений индикаторного отношения:

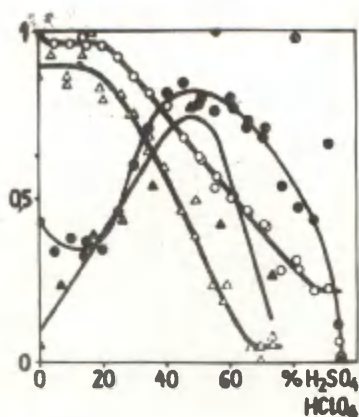


Рис.5. Ацетанилид
В растворах $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$:

—○— коэффициенты первого СВ,
—●— коэффициенты второго СВ.

В растворах $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$:

—△— коэффициенты первого СВ,
—▲— коэффициенты второго СВ.

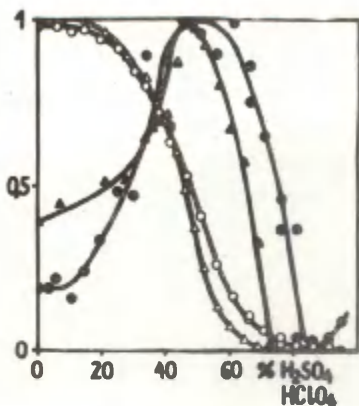


Рис.6. 4-цианоацетанилид
В растворах $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$:

—○— коэффициенты первого СВ,
—●— коэффициенты второго СВ.

В растворах $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$:

—△— коэффициенты первого СВ,
—▲— коэффициенты второго СВ.

$$I = \frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{y - y_{BH^+}}{y_B - y}, \quad (2)$$

где y — значение коэффициента первого СВ для данной концентрации раствора кислоты. Полученные таким образом значения $\log I$ приведены в таблице 2.

Необходимо отметить, что в случае ацетанилида в $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ кривая коэффициентов первого СВ (кривая y) не обра-

Таблица 2

Значения индикаторного отношения

$$I = \frac{[B]}{[BH^+]}$$
 ацетанилида и 4-цианоацетанилида
при +25°C

Ацетанилид				4-цианоацетанилид			
$H_2O-H_2SO_4$		$H_2O-HClO_4$		$H_2O-H_2SO_4$		$H_2O-HClO_4$	
% кис- лоты	$\log I$	% кис- лоты	$\log I$	% кис- лоты	$\log I$	% кис- лоты	$\log I$
20,3	1,055	19,4	1,116	24,8	1,053	33,8	0,657
25,1	0,905	25,7	0,829	29,9	0,759	37,7	0,479
30,2	0,734	28,5	0,711	37,4	0,430	40,2	0,329
35,6	0,549	29,7	0,585	40,4	0,244	43,4	0,154
40,5	0,436	34,6	0,419	45,8	0,065	46,0	-0,028
45,8	0,243	39,3	0,267	50,7	-0,181	49,1	-0,244
50,6	0,127	44,9	0,022	56,0	-0,463	59,0	-0,483
56,3	0,041	49,5	-0,126	60,9	-0,695	60,4	-1,170
		54,6	-0,384	65,8	-1,002		
		58,0	-0,513				

зовала выраженного плато в концентрированных растворах кислоты. Такое же затруднение было отмечено в работе Мууди и др.⁵. Вследствие этого в качестве значения γ_{BH^+} было взято значение γ в 91 %-ной (по массе) H_2SO_4 , и значения $I < 1$ не использовались как недостаточно надежные (см. табл. 2).

Во всех изученных случаях первый СВ описывает около 91 ± 97 % от наблюдаемой вариации (см. табл. I.). Полученные в результате АСВ коэффициенты вторых СВ обнаруживают в общем одинаковую и явную зависимость от концентрации обеих сильных кислот. Обсуждение природы этой зависимости авторы, однако, откладывают до накопления дополнитель-

ных экспериментальных данных.

Наклоны графиков зависимости $\log I$ от n_A ⁷ приведены в таблице 3.

Таблица 3

Наклоны $n_A = d(\log I)/dn_A$.

Основание	n_A (a)	
	$H_2O-H_2SO_4$	$H_2O-HClO_4$
Ацетанилид	$0,57 \pm 0,06$	$0,64 \pm 0,09$
4-цианоацетанилид	$0,91 \pm 0,03$	$0,97 \pm 0,02$

(a) - с доверительными интервалами для $P=0,95$.

Наклон $n_A = d(\log I)/dn_A$ для ацетанилида равен около 0,6 в растворах обеих сильных кислот. Это согласуется с соответствующими данными Хашми и Джонсон³, а также Тамме и Халдна⁴. Однако для 4-цианоацетанилида $n_A = 0,91 \pm 0,03$, что близко к значениям n_A , полученным Джиффни и О'Коннор для ряда других замещенных ацетанилидов.

Константы основности K_{BH^+} и сольватационные параметры изученных оснований были рассчитаны по методу избыточной кислотности⁸:

$$-\log I - \log C_{H^+} = m^* X + pK_{BH^+} \quad (3)$$

Найденные значения pK_{BH^+} и m^* приведены в таблице 4.

Методы Баннета-Ольсена¹⁴ и МСР¹⁵ не применялись, поскольку найдено, что эти методы дают практически такие же значения pK_{BH^+} и m^* , что и уравнение 3, если $pK_{BH^+} > (-4)$ и $m^* < 16,17$.

В таблице 4 видно, что значения pK_{BH^+} , определенные в данной работе, удовлетворительно согласуются со значе-

Таблица 4

Данные протонизации ацетанилида и 4-цианоацетанилида при $+ 25^{\circ}\text{C}^{(a)}$.

Основание	$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$
<u>Ацетанилид</u>		
pK_{BH^+}	$-1,64 \pm 0,07$	$-1,51 \pm 0,08$
ш^*	$0,23 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,04$
<u>4-цианоацетанилид</u>		
pK_{BH^+}	$-1,94 \pm 0,07$	$-1,98 \pm 0,04$
ш^*	$0,49 \pm 0,03$	$0,50 \pm 0,02$

(a) - с доверительными интервалами для $P = 0,95$.

ниями, полученными по методу Баннета-Ольсена². Однако это не относится к значениям $\text{ш}^* = \text{I}-\Phi$ для ацетанилида. Джиффни и О'Коннор получили значения $\Phi = 0,19 \pm 0,25$ (т.е. $\text{ш}^* = 0,75 \pm 0,81$).

Хорошее согласие значений pK_{BH^+} и ш^* в $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$ для обоих изученных оснований свидетельствует о том, что ионные пары $\text{BH}^+ \cdot \text{A}^-$ (ур. I.) не образовались в обнаруживаемых количествах.

Мы признательны проф. Ч. О'Коннору и доктору С.Д.Джонсону за возможность использования данных из диссертаций С.И. Джиффни и М.С. Хашми. Мы пользуемся также случаем поблагодарить Х. Куура за синтез 4-цианоацетанилида и доктора Р.А. Кокс за полезные дискуссии, препринты его работ и за обращение нашего внимания на метод АСВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. S.Rysman de Lockerente, P. Van Brandt and A.Bruylants, Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg., 58, 23 (1972).

2. C.J. Giffney and Ch. O'Connor, J. Chem. Soc., Perkin 2, 706 (1975).
3. M.S. Hashmi, Ph.D. Thesis, University of East Anglia (1973).
4. М. Тамме, Ю. Халдна и Х. Куура, Реакц. Способн. Орган. Соедин., 9, 617 (1972).
5. S.R. Hartshorn, R.B. Moodie and K. Schofield, J. Chem. Soc. (B), 2454 (1971).
6. G.A. Olah, Chem. Revs, 70, 561 (1970).
7. K. Yates, J.B. Stevens and A.R. Katritzky, Can. J. Chem., 42, 1957 (1964).
8. R.A. Cox and K. Yates, J. Am. Chem. Soc., 100, 3861 (1978).
9. Н.Б. Либрович, Н.Г. Зарахани и И. Винник, Х.Физ.Х., 46, 395 (1972).
10. M. Liler, Reaction Mechanisms in Sulfuric Acid, Academic Press, London, New York, 55 (1971).
11. J.L. Simonds, J. Opt. Soc. Am., 53, 968 (1963).
12. J.T. Edward, Sin Cheong. Wong, J. Am. Chem. Soc., 99, 4229 (1977).
13. R.A. Cox, C.R. Smith and K. Yates, J. Am. Chem. Soc. (in press).
14. J.F. Bunnett and F.P. Olsen, Can. J. Chem., 44, 1899 (1966).
15. N.C. Marziano, P.G. Traverso, Z. Tomasini and R.C. Passerini, J. Chem. Soc., Perkin 2, 309 (1977).
16. Ю. Халдна и Х. Куус, Реакц. Способн. Орган.Соедин., 16, 7 (1979).
17. Ю. Халдна, Реакц. Способн. Орган. Соедин., 16, 129 (1979).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРЕНСУЛЬФОГИДРАЗИДОВ 2-АМИНО(АРЕН-
СУЛЬФАМИДО)-1,3,4-ТИАДИАЗОЛИЛ-5-СУЛЬФОНИЛОКСАМИНОВОЙ
КИСЛОТЫ

В.П.Черных, И.-П.Булада, П.А.Безуглый, В.И.Макурина,
Д.А.Голубенко

Харьковский фармацевтический институт, г.Харьков, УССР

Поступило 15 ноября 1980г.

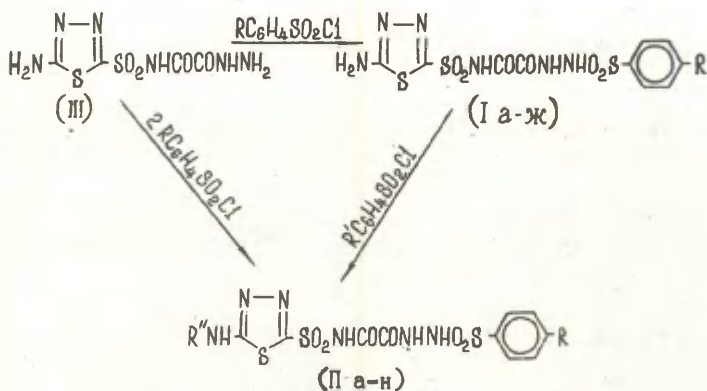
Синтезирован ряд аренсуль-
фогидразилов 2-амино-(арен-
сульфамидо)-1,3,4-тиадиазолил-
-5-сульфонилоксаминовых кис-
лот, для которых сняты, ин-
терпретированы ИК-спектры и
в водно-диоксановых смесях
потенциометрическим методом
исследованы константы кислот-
ной ионизации. Проведена кор-
реляция значений pK_a сульфогидразидной группы с σ -кон-
стантами Гаммета-Тафта.

Ранее нами [I] были изучены биологические свойства N-тиадиазолиламинов аренсульфогидразилов щавелевой кислоты и показано, что они обладают гипогликемическим и диуретическим действием и проявляют низкую токсичность.

В развитие этих исследований представлялось интересным синтезировать и изучить свойства аренсульфогидразилов 2-амино(аренсульфамидо)-1,3,4-тиадиазолил-5-сульфонилоксаминовой кислоты (I, II).

Названные соединения были получены взаимодействием гидразида 2-амино-1,3,4-тиадиазолил-5-сульфонилоксаминовой кислоты (III) с аренсульфохлоридами в сухом пиридине

по схеме:



Наличие в гидразиде III двух нуклеофильных центров способствует протеканию реакции по гидразидной и аминогруппам. Гидразидная группа обладает более нуклеофильными свойствами и первой вступает в реакцию, которая протекает при комнатной температуре в течение 8-ми часов с образованием соединений I. Ацилирование аминогруппы, с образованием соединений II, требует нагревания в течение I часа.

Синтезированные соединения I, II представляют собой бесцветные или желтоватые кристаллические вещества; растворимые в водных растворах щелочей, минеральных кислот и в органических растворителях (табл. I).

Идентификацию полученных соединений проводили по данным элементного анализа, ИК-спектров и тонкослойной хроматографии.

В ИК-спектрах наблюдаются характеристические полосы валентных колебаний амидной, карбонильной и сульфонильной групп. Так, в области $1698-1680 \text{ см}^{-1}$ находится интенсивная полоса, соответствующая валентным колебаниям CO-группы (I амидная полоса), II амидная полоса, вызванная деформационными колебаниями NH-группы находится при $1555-1518 \text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения, отвечающие асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфогруппы проявляются в области $1367-1345 \text{ см}^{-1}$ и $1178-1162 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

Таблица I
Аренсульфогидразиды 2-амино(аренсульфамидо)-I, 3, 4-
тиадиазолил-5-сульфонилоксиминовой кислоты (I, II)

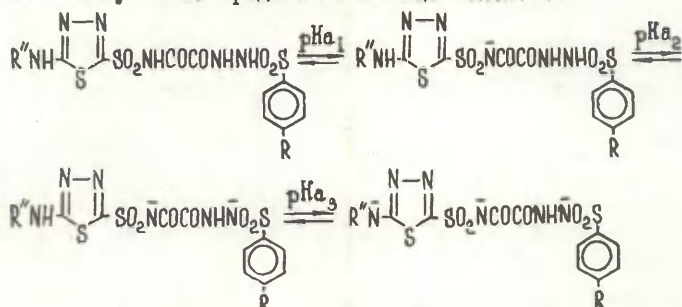
Соединение	Выход %	Т.пл °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
I а	97	204*	20,92	23,76	$C_{10}H_{10}N_6O_6S_3$	20,67	23,66
I б	94	214	20,00	22,77	$C_{11}H_{12}N_6O_6S_3$	19,98	22,87
I в	96	224-5	19,26	22,34	$C_{11}H_{12}N_6O_7S_3$	19,25	22,04
I г	90	248-9	20,78	20,78	$C_{12}H_{13}N_7O_7S_3$	21,15	20,75
I д	93	198-9	20,25	20,34	$C_{12}H_{13}N_7O_8S_3$	20,45	20,34
I е	92	214-5	17,60	20,00	$C_{10}H_9BrN_6O_6S_3$	17,31	19,82
I ж	93	205	21,44	21,33	$C_{10}H_9N_7O_8S_3$	21,72	21,30
II а	89	216-8	15,10	23,09	$C_{17}H_{16}N_6O_8S_4$	14,99	22,87
II б	73	223-4	14,79	21,91	$C_{17}H_{16}N_6O_8S_4$	14,57	22,24
II в	80	218-9	16,53	20,94	$C_{18}H_{17}N_7O_8S_4$	16,24	21,24
II г	70	220-1	13,71	20,78	$C_{16}H_{15}BrN_6O_8S_4$	13,43	20,50
II д	62	225-7	16,71	21,62	$C_{16}H_{15}N_7O_{10}S_4$	16,60	21,71
II е	92	244-5	15,27	23,73	$C_{16}H_{14}N_6O_8S_4$	15,37	23,46
II ж	87	212-3	14,84	22,02	$C_{18}H_{18}N_6O_8S_4$	14,62	22,31
II з	85	204-5	14,16	21,04	$C_{18}H_{18}N_6O_{10}S_4$	13,87	21,17
II и	85	225-6	16,77	19,26	$C_{20}H_{20}N_8O_{10}S_4$	16,98	19,44
II к	84	214-5	15,90	18,73	$C_{20}H_{20}N_8O_{12}S_4$	16,20	18,54
II л	90	282-4	13,54	20,61	$C_{18}H_{12}Cl_2N_8O_8S_4$	13,65	20,83
II м	71	208-9	12,05	18,24	$C_{16}H_{12}Br_2N_6O_8S_4$	11,93	18,24
II н	85	216-7	17,81	20,36	$C_{16}H_{12}N_8O_{12}S_4$	17,63	20,17

* все соединения кристаллизуют из смеси ДМФА, этанола и воды ; все вещества плавятся с разложением.

При 3349–3040 см⁻¹ проявляет себя полосы поглощения NH-группы, участвующей в водородной связи.

Для всех соединений методом потенциометрического титрования в 60% водном диоксане были измерены константы кислотной ионизации, характеризующие сульфамидную (pK_{a1}) и сульфогидразидную (pK_{a2}) группы (табл.2).

Кисотно-основные равновесия для изученных соединений могут быть представлены общей схемой:



Как видно из приведенной схемы исследуемые соединения содержат три центра кислотной ионизации, характеризующиеся значениями pK_{a1}, pK_{a2}, pK_{a3}.

Для всех веществ по первой ступени происходит ионизация 5-сульфамидного фрагмента молекулы (pK_{a1}), что связано с высоким электроноакцепторным действием сульфонильной и карбонильной групп, флангирующих амидный азот. Высказанное предположение подтверждается также и тем, что величины pK_{a1} мало изменяются под действием электронных влияний заместителей R, что вызвано значительной удаленностью реакционного центра от последних.

Величины pK_{a2} соединений I, характеризующие ионизацию сульфогидразидной группы, существенно зависят от природы заместителей в бензольном кольце сульфогидразидного остатка. Количественная оценка этого влияния осуществлена с помощью уравнения Гаммета-Тафта:

pK_{a2} = (9,11 ± 0,09) - (1,69 ± 0,23) σ° (r = 0,999; s = 0,05)
 Значения σ° взяты из [2].

Таблица 2

Значения pK_{a1} , pK_{a2} и R_f для аренсульфогидразидов 2-амино(аренсульфамидо)-1,3,4-триадиазолил-5-сульфонилокоаминовой кислоты (I, II)

Соединение	R	R'	pKa в 60% водном диоксане		R _f
			pKa ₁	pKa ₂	
I а*	H	H	6,08	9,08	0,48
I б	CH ₃	H	6,18	9,20	0,53
I в	CH ₃ O	H	6,25	9,42	0,54
I г	CH ₃ CONH	H	6,39	9,50	0,67
I д	CH ₃ OCNH	H	6,44	9,54	0,58
I е	Br	H	5,81	8,59	0,70
I ж	NO ₂	H	5,84	7,93	0,61
II а	H	H ₃ CC ₆ H ₄ SO ₂	7,12	-	0,72
II б	H	H ₃ COCC ₆ H ₄ SO ₂	7,43	-	0,64
II в	H	H ₃ CCONHC ₆ H ₄ SO ₂	7,06	-	0,51
II г	H	BrC ₆ H ₄ SO ₂	7,23	-	0,62
II д	H	NO ₂ C ₆ H ₄ SO ₂	7,04	-	0,82
II е	H	C ₆ H ₄ SO ₂	6,17	-	0,69
II ж	CH ₃	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂	5,63	-	0,47
II з	CH ₃ O	CH ₃ OC ₆ H ₄ SO ₂	5,68	-	0,52
II и	CH ₃ CONH	CH ₃ CONHC ₆ H ₄ SO ₂	5,68	-	0,63
II к	CH ₃ OCNH	CH ₃ OCONHC ₆ H ₄ SO ₂	5,75	-	0,43
II л	Cl	ClC ₆ H ₄ SO ₂	5,90	-	0,60
II м	Br	BrC ₆ H ₄ SO ₂	5,93	-	0,55
II н	NO ₂	NO ₂ C ₆ H ₄ SO ₂	5,52	-	0,72

* номера соединений соответствуют таблице I

Величины pK_2 и pK_3 сульфогидразидов II оказались близкими по своим значениям и в данных условиях титрования раздельное их определение осуществить не удалось.

Экспериментальная часть

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в таблетках KBr (с 0,5%); тонкослойную хроматографию осуществляли на пластинках Silufol в системе уксусная кислота-н-бутанол-вода (10:40:1).

Константы ионизации определяли методом потенциометрического титрования при 25°C в 60% водном диоксane на приборе pH-340 с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов. Водородную функцию стеклянного электрода проверяли по стандартным буферным водным растворам, а также по буферным растворам в 60% водном диоксane [3]. Угловой наклон прямой в координатах эдс-pH буферных растворов в обоих случаях был равен 0,057. Для сравнения проводили определение констант ионизации уксусной кислоты в воде и 60% водном диоксane. Найденные экспериментально значения pK_a уксусной кислоты были близки литературным: в воде 4,76, в 60% водном диоксane 7,51 [4]. Величины pK_a находились как pH в точке полунейтрализации. Погрешность определения pK_a не превышала 0,1 ед.

Аренсульфогидразиды 2-амино-1,3,4-тиадиазолил-5-сульфонилоксаминовой кислоты (I). К 0,01 моля гидразида 2-амино-1,3,4-тиадиазолил-5-сульфонилоксаминовой кислоты III в 15 мл сухого пиридина прибавляют 0,01 моля аренсульфохлорида и оставляют на 8 часов. Избыток пиридина отгоняют под вакуумом водоструйного насоса, смесь охлаждают, выливают в 50 мл воды, подкисляют HCl 1:1 до pH 5, осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Аренсульфогидразиды 2-аренсульфамидо-1,3,4-тиадиазолил-5-сульфонилоксаминовой кислоты (II). 0,01 моля аренсульфогидразида 2-амино-1,3,4-тиадиазолил-5-сульфонилоксаминовой кислоты I и 0,01 моль (в случае гидразида III

0,02 моля) аренсульфохлорида кипятят в течение 1 часа, охлаждают и далее поступают как в предыдущем опыте.

Л и т е р а т у р а

1. Черных В.П., Безуглый П.А., Булада Ж.-П. и др. Синтез и активность N-гетериламидов аренсульфогидразидов щавелевой кислоты. Библиографическая информация ЦБНТИ Медпрома. Сер.: хим.-фарм.пром-сть, 1980, № 4.
2. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л., "Химия", 1977, 359 с.
3. Гринева Н.В. Термодинамика хлористого водорода и кислотность растворов в смесях диоксана с водой. Автореферат дисс... канд.хим.н., Харьков, 1974.
4. Douheret G. *Etude de la dissociation de composés organiques en milieux hydro-organiques*, Bull, Soc. Chim de France №4, s. 1412-1419, 1967.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ρ° ОТ СРЕДЫ

2. Обсуждение результатов

В.М. Нуммерт, В.А. Пальм

Тартуский государственный университет,
Лаборатория химической кинетики и катализа

Поступило 25 ноября 1980г.

На основании 190 значений ρ° , относящихся к 14 реакционным сериям с варьируемым заместителем, проверено соблюдение соотношения

$$\rho_{js}^\circ - \rho_{jo}^\circ = \text{const} \quad (1)$$

в случае различных органических растворителей.

Общая статистическая проверка соблюдения условия (I) осуществлялась согласно уравнению

$$\rho_{js}^\circ = -\rho_{oo}^\circ + (\rho_{os}^\circ + \rho_{jo}^\circ) \quad (2)$$

Индексы j и s обозначают реакцию и среду, соответственно. В качестве стандартной реакции ($j=o$) использована кислотная диссоциация бензойных кислот при 25°C , а в качестве стандартного растворителя ($s=o$) выбрана вода.

Установлено соблюдение уравнения (I) в интервале изменения ρ_{js}° от $-5,35$ до $7,32$.

Настоящая работа была предпринята с целью проверки, не распространяется ли соотношение

$$\rho_{js}^\circ - \rho_{jo}^\circ = \text{const} \quad (1),$$

333

найденное при изучении солевых эффектов¹⁻², также и на эффекты среды (j и s — индексы реакционной серии и растворителя, соответственно). С этой целью нами были обработаны имеющиеся для разных растворителей данные, относящиеся к 14 реакционным сериям с варьируемым заместителем. Результаты соответствующей статистической обработки данных, всего для 190 реакционных серий приведены в нашем предыдущем сообщении³.

Уравнение (1) может быть переписано следующим образом:

$$\rho_{js}^{\circ} - \rho_{jo}^{\circ} = \rho_{os}^{\circ} - \rho_{oo}^{\circ} = \text{const} \quad (2)$$

$$\rho_{js}^{\circ} = -\rho_{oo}^{\circ} + (\rho_{os}^{\circ} + \rho_{jo}^{\circ}) \quad (3)$$

$$\rho_{js}^{\circ} = (\rho_{os}^{\circ} - \rho_{oo}^{\circ}) + \rho_{jo}^{\circ} \quad s = \text{const} \quad (4)$$

$$\rho_{js}^{\circ} = (\rho_{jo}^{\circ} - \rho_{oo}^{\circ}) + \rho_{os}^{\circ} \quad j = \text{const} \quad (5)$$

$$\rho_{oo}^{\circ} = (\rho_{os}^{\circ} + \rho_{jo}^{\circ}) - \rho_{js}^{\circ} \quad (6)$$

где: ρ_{oo}° — константа ρ° для стандартной реакции в стандартной среде,

ρ_{os}° — константа ρ° для стандартной реакции в среде s и

ρ_{jo}° — константа ρ° для рассматриваемой реакции в стандартной среде.

В настоящей работе в качестве стандартной реакции выбрана кислотная диссоциация бензойных кислот при 25°C а в качестве стандартной среды — вода.

Уравнение (3) удобно для общей статистической проверки соблюдения условия (1), поскольку должна наблюдаться линейность в координатах ρ_{js}° и $(\rho_{os}^{\circ} + \rho_{jo}^{\circ})$ с наклоном 1 и отрезком ординаты, равным $-\rho_{oo}^{\circ}$. где $\rho_{oo}^{\circ} = 0,944 \pm 0,017$ и относится к стандартной реакции в стандартной среде (pK_a , H_2O для замещенных бензойных кислот).

В целях расширения выборки данных в координатах уравнения (3) обрабатывались величины ρ_{js}° относящиеся к разным

температурам, что не вполне строго. При этом для каждого j ρ_{j0}° относится к той же температуре, что и ρ_{js}° а для ρ_{00}° использовалась величина для 25°C. (В случае ρ_{00}° температурная зависимость практически отсутствует⁴.)

Соблюдение соотношения (1) проверялось также путем сопоставления вычисленных согласно уравнению (6) значений ρ_{00}° с отмеченной экспериментальной величиной. Результаты вычисления значений ρ_{00}° для 105 реакционных серий приведены в табл. I. Отклонение для вычисленного значения ρ_{00}° найдено согласно уравнению

$$s = \sqrt{s_{\rho_{js}^\circ}^2 + s_{\rho_{j0}^\circ}^2 + s_{\rho_{00}^\circ}^2}$$

Для линейной зависимости (3) (рис. I) найдены наклон и отрезок ординаты. Для исходной выборки из 117 величин ρ_{js}° для 105 сочетаний индексов j и s (в некоторых случаях использовалось несколько альтернативных значений ρ_{js}° , основанных на данных разных авторов), линейная регрессия характеризуется следующими параметрами:

$$\rho_{00}^\circ = 0,911 \pm 0,066 \quad \text{наклон} = 0,992 \pm 0,018$$

$$r = 0,979 \quad s = 0,366$$

После исключения 12 значимо (по Стъуденту, на доверительном уровне 0,95) отклоняющихся точек для конечной выборки из 105 величин ρ_{js}° для 100 разных сочетаний j и s получен следующий окончательный результат:

$$\rho_{00}^\circ = 0,930 \pm 0,035 \quad \text{наклон} = 0,992 \pm 0,010$$

$$r = 0,994 \quad s = 0,186$$

Отношение стандартного отклонения s к дисперсии величин ρ_{js}° равно 0,0939. Исходное число охваченных сред (кроме воды), равно 54, после исключения точек — 53 (исключены данные для ацетона).

Среди 12 значимо отклоняющихся значений ρ_{js}° встречаются, в основном, альтернативные другим, учтенным значениям.

Из неальтернативных значений были исключены следующие $\rho_{js}^{\circ} = 4.77$ для кислотной диссоциации фенолов в ацетоне; $\rho_{js}^{\circ} = 2.74$ для кислотной диссоциации анилиниевых ионов в ацетоне; $\rho_{js}^{\circ} = -0.48$ для сольволиза бензилхлоридов в водном ДМСО (51 М%), $\rho_{js}^{\circ} = 4.27$ для кислотной диссоциации диметиланилиниевых ионов в водном диоксане (14,8 М%); $\rho_{js}^{\circ} = 4.04$ для кислотной диссоциации анилиниевых ионов в ДМСО.

Из альтернативных значений были исключены следующие величины ρ_{js}° :

$\rho_{js}^{\circ} = 1.76$, $\rho_{js}^{\circ} = 4.82$ и $\rho_{js}^{\circ} = 3.89$ для кислотной диссоциации анилиниевых ионов в этаноле; $\rho_{js}^{\circ} = 2.79$ для кислотной диссоциации фенолов в ДМСО. Были также исключены величины ρ_{js}° для кислотной диссоциации фенолов, пиридиниевых ионов и сопряженных кислот пиридин-N-оксидов в нитрометане, если в качестве ρ_{ov}° использовали значение $\rho_{ov}^{\circ} = 1.78$ (для кислотной диссоциации бензойных кислот в MeNO_2) вместо 2,50.

Полученные результаты говорят в пользу соблюдения соотношения (I). Если это так, то должны соблюдаться также линейности (4) и (5) для отдельных реакций и сред.

Результаты обработки величин ρ_{js}° согласно уравнениям (4) и (5), приведены в табл. 2 и 3 (рис. 2 и 3). Соотношение (4) соблюдается удовлетворительно в 9 сериях из II, соотношение (5) в 5 сериях из 7. 4 случая несоблюдения уравнений (4) и (5) могут быть обусловлены либо недостаточностью модели (I), либо ненадежностью соответствующих экспериментальных данных.

Если модель (I) в редких случаях объективно недостаточна для адекватного описания эффектов среды на величины ρ° , то в случае статистической обработки в координатах уравнения (3) такие точки практически не влияют на общий положительный результат.

На базе имеющихся данных пока нет оснований считать, что хоть одно такое отклонение установлено с достоверностью. Это, однако, не говорит о необходимости получения в подозрительных случаях дополнительных, более точных экспе-

риментальных данных. Особенно это относится к реакциям в ацетоне.

Известно^{4,5,6}, что

$$\rho^* = \frac{\Delta^*}{2,3RT} (\sigma_Y^* - \sigma_Z^*) \quad (6)$$

Через Y обозначен реакционный центр исходного состояния и Z — конечное или активированное для какой-либо реакционной серии, в которой заместители X непосредственно связаны с реакционным центром. Δ^* — универсальная постоянная индукционного взаимодействия. При условии, что исходное и конечное (или активированное) состояния отличаются только по типу зарядности, т.е. $Z = Y^\pm$ и предполагая, что постоянная σ^* для незаряженного заместителя практически не зависит от растворителя, получается следующее уравнение

$$\rho_{js}^* - \rho_{j(H_2O)}^* = \frac{\Delta^*}{2,3 RT} (\sigma_{Y^\pm(H_2O)}^* - \sigma_{Y^\pm(s)}^*) \quad (7)$$

Если универсальная постоянная индукционного взаимодействия Δ^* не зависит от растворителя^{6—8} и предполагая, что

$$\rho_{js}^* - \rho_{j(H_2O)}^* = \rho_{js}^\circ - \rho_{j(H_2O)}^\circ = \text{const.}, \quad (9)$$

получаем:

$$\sigma_{Y^\pm(H_2O)}^* - \sigma_{Y^\pm(s)}^* = \text{const.} \quad (10)$$

Таким образом, при переходе от воды в какому-либо другому растворителю константы σ^* для всех заряженных заместителей должны изменяться на одну и ту же постоянную величину. Используя имеющиеся литературные данные, можно проверить, насколько такой вывод реализуется для заместителей CO_2^- и O^- при переходе от воды к ДМСО. Согласно литературным данным, для CO_2^- группы в воде $\sigma^* = 0,75^6, 0,71^6$ и $0,93^7$ (с учетом электростатической поправки), а в ДМСО $\sigma^* = -0,09^7$. Следовательно: $\sigma_{\text{CO}_2^-(H_2O)}^* - \sigma_{\text{CO}_2^-(\text{ДМСО})}^* = 0,80 \div 1,02$.

В воде $\delta_{\text{O}^-}^* = 0,386$ или 0^6 , а для ДМСО $\delta_{\text{O}^-}^* = -1,09^8$:

$$\delta_{\text{O}^-}^*(\text{H}_2\text{O}) - \delta_{\text{O}^-}^*(\text{ДМСО}) = 0,71 \approx 1,09$$

Если считать изменение величины ρ^* при переходе от воды к ДМСО равным $\rho_{\text{O}^-}^{\text{O}} - \rho_{\text{O}^-}^{\text{H}_2\text{O}} = 1,68$ (для кислотной диссоциации бензойных кислот) и $\alpha^* = 2,62^{7,8}$, то для $\Delta\delta_{\text{y}^\pm}^*$ получается вычисленное значение:

$$\Delta\delta_{\text{y}^\pm}^* = \frac{2,3 RT}{\alpha^*} (\rho_{\text{O}^-}^{\text{O}} - \rho_{\text{O}^-}^{\text{H}_2\text{O}}) = 0,87$$

Из приведенных данных следует, что величины $\delta_{\text{y}^\pm}^*$ для заместителей CO_2^- и O^- при переходе от воды к ДМСО в действительности уменьшаются на одну и ту же величину, которая практически совпадает с вычисленным значением.

При изучении солевых эффектов было найдено соблюдение следующих уравнений^{1, 2}:

$$\lg k_{\text{js}}^{\text{I}} - \lg k_{\text{jo}}^{\text{I}} = \Delta \lg k_{\text{js}}^{\text{I}} = a_{\text{js}} \lg k_{\text{jo}}^{\text{I}} + b_{\text{js}} \quad (11)$$

$$\lg k_{\text{js}}^{\text{I}} = (a_{\text{js}} + 1) \lg k_{\text{jo}}^{\text{I}} + b_{\text{js}} \quad (12)$$

$$\Delta \lg k_{\text{js}}^{\text{I}} = a_{\text{js}} \rho_{\text{jo}} \delta^{\text{I}} + a_{\text{js}} \lg k_{\text{jo}}^{\text{O}} + b_{\text{js}} \quad (13)$$

$$\lg k_{\text{js}}^{\text{I}} = (a_{\text{js}} + 1) \rho_{\text{jo}} \delta^{\text{I}} + (a_{\text{js}} + 1) \lg k_{\text{jo}}^{\text{O}} + b_{\text{js}} \quad (14)$$

С другой стороны мы имеем:

$$\Delta \lg k_{\text{js}}^{\text{I}} = (\rho_{\text{js}} - \rho_{\text{jo}}) \delta^{\text{I}} + (\lg k_{\text{js}}^{\text{O}} - \lg k_{\text{jo}}^{\text{O}}) \quad (15)$$

$$\text{и} \quad \lg k_{\text{js}}^{\text{I}} = \frac{\rho_{\text{js}}}{\rho_{\text{jo}}} \lg k_{\text{jo}}^{\text{I}} + \lg k_{\text{js}}^{\text{O}} - \frac{\rho_{\text{js}}}{\rho_{\text{jo}}} \lg k_{\text{jo}}^{\text{O}} \quad (16)$$

Из зависимостей (13) и (15) следует, что:

$$a_{\text{js}} \cdot \rho_{\text{jo}} = \rho_{\text{js}} - \rho_{\text{jo}} \quad (17)$$

Таблица I

Среда (м%)	ρ_{js}°	ρ_{os}°	ρ_{oo}° выч.	Примечания
Кислотная диссоциация m- и p-замещенных фенолов, 25°C				
1. H_2O	-2,36±0,06			$\rho_{js}^{\circ} = \rho_{jo}^{\circ}$
2. $H_2O-MeOH(19,1)$	-2,50±0,03	-1,20	-1,06	a) ρ_{os}° для $H_2O-MeOH(30,9)$
3. $H_2O-MeOH(27,3)$	-2,40±0,07	-1,36±0,12	-1,32±0,18	
4. $H_2O-MeOH(30,9)$	-2,43±0,11	-1,36±0,12	-1,27±0,22	
5. $H_2O-MeOH(43,9)$	-2,67±0,08	-1,24±0,03	-0,97±0,10	ρ_{js}° для $H_2O-MeOH(47,6)$
6. $H_2O-MeOH(62,3)$	-2,64±0,13	-1,55±0,16	-1,27±0,22	ρ_{os}° для $H_2O-MeOH(64,1)$
	-2,64±0,13	-1,34±0,02	-1,06±0,15	ρ_{os}° для $H_2O-MeOH(57,3)$
7. $H_2O-MeOH(80,1)$	-2,62±0,17	-1,49±0,19	-1,23±0,26	
8. MeOH	-2,80±0,23	-1,39±0,05	-0,95±0,24	
9. $H_2O-EtOH(7,18)$	-2,46±0,08	-1,10	-1,00	a) ρ_{os}° для $H_2O-EtOH(16,3)$
10. $H_2O-EtOH(11,7)$	-2,60±0,16	-1,34±0,03	-1,10±0,17	
11. $H_2O-EtOH(16,3)$	-3,14±0,08	-1,34±0,03	-0,56±0,11	
	-2,54±0,26	-1,34±0,03	-1,16±0,27	b) ρ_{os}° для $H_2O-EtOH(23,6)$
12. $H_2O-EtOH(22,8)$	-2,60±0,13	-1,49±0,02	-1,19±0,15	
13. $H_2O-EtOH(23,6)$	-2,63±0,11	-1,49±0,02	-1,22±0,13	
14. $H_2O-EtOH(29,8)$	-3,22±0,06	-1,40±0,05	-0,54±0,10	
	-2,79±0,28	-1,40±0,05	-0,97±0,29	b) ρ_{os}°
15. $H_2O-EtOH(31,7)$	-2,99±0,44	-1,40±0,05	-0,77±0,45	

Продолжение таблицы I

Среды (M%)	ρ_{js}°	ρ_{os}°	$\rho_{о,гнч.}^{\circ}$	Примечания
16. $H_2O-EtOH(69,6)$	-2,78 \pm 0,13 -2,94 \pm 0,18 -3,17 \pm 0,22 -2,98 \pm 0,20	-1,64 \pm 0,05 -1,64 \pm 0,05 -1,80 \pm 0,19 -1,80 \pm 0,19	-1,22 \pm 0,15 -1,06 \pm 0,20 -0,99 \pm 0,30 -1,08 \pm 0,28	б)
17. $H_2O-EtOH(65,5)$	-2,68 \pm 0,16 -3,07 \pm 0,12 -5,20 \pm 0,05	-1,80 \pm 0,06 -1,80 \pm 0,06 -3,36 \pm 0,17	-1,28 \pm 0,18 -1,09 \pm 0,18 -0,52 \pm 0,19	б)
18. EtOH		-3,88 \pm 0,16	-1,04 \pm 0,18	
19. i-PrOH				
20. t-HuOH				Без 3,5(NO ₂) ₂ -произ- водного
21. CH ₃ NO ₂	-3,76 \pm 0,08	-2,50 \pm 0,09 -1,78 \pm 0,19	-1,16 \pm 0,13 -0,36 \pm 0,21	
22. CH ₃ CN	-4,14 \pm 0,09	-2,49 \pm 0,11	-0,71 \pm 0,15	
23. HOON(CH ₃) ₂	-3,89 \pm 0,30	-2,32 \pm 0,09	-0,79 \pm 0,32	
24. DMSO	-4,03 \pm 0,19 -2,79 \pm 0,42	-2,62 \pm 0,10 -2,62 \pm 0,10	-0,95 \pm 0,22 -2,19 \pm 0,44	
25. H ₂ O-D(1,81)	-2,38 \pm 0,30	-1,02 \pm 0,08	-1,00 \pm 0,32	ρ_{os}° для H ₂ O-D(5,03)
26. H ₂ O-D(5,03)	-2,70 \pm 0,40	-1,02 \pm 0,08	-0,68 \pm 0,41	
27. H ₂ O-D(12,4)	-2,46 \pm 0,34	-1,38 \pm 0,05	-1,28 \pm 0,32	

Среда (M%)	ρ_{js}°	ρ_{os}°	ρ_{oo}° , выч.	Примечания
28. $H_2O-D(24,1)$	-2,70 \pm 0,31	-1,31 \pm 0,07	-0,97 \pm 0,33	
	-2,75 \pm 0,22	-1,31 \pm 0,07	-0,42 \pm 0,24	
29. $H_2O-D(45,9)$	-2,71 \pm 0,26	-1,47 \pm 0,12	-1,12 \pm 0,30	
30. An	-4,77 \pm 0,75	-1,80 \pm 0,08	0,61 \pm 0,75	
31. $H_2O-(n-C_4H_9)_4NBr$ (7,75M)	-3,27 \pm 0,09	-2,09 \pm 0,08	-1,18 \pm 0,13	
Кислотная диссоциация M^- и H -замещенных анилиновых ионов, 25°C				
32. H_2O	-2,84 \pm 0,04			$\rho_{js}^{\circ} = \rho_{jo}^{\circ}$
33. $H_2O-MeOH(30,9)$	-3,01 \pm 0,23	-1,36 \pm 0,12	-1,19 \pm 0,27	
34. MeOH	-3,58 \pm 0,32	-1,39 \pm 0,05	-0,65 \pm 0,33	
	-3,02	-1,39 \pm 0,05	-1,21	
	-3,44	-1,34 \pm 0,03	-0,74	
35. $H_2O-EtOH(11,7)$	-3,04 \pm 0,24	-1,34 \pm 0,03	-1,14 \pm 0,25	ρ_{os}° для $H_2O - EtOH(16,3)$
36. $H_2O-EtOH(14,4)$	-3,31 \pm 0,16	-1,57 \pm 0,06	-1,10 \pm 0,18	
37. $H_2O-EtOH(17,1)$	-3,61	-1,49 \pm 0,02	-0,73	
38. $H_2O-EtOH(23,6)$	-3,54	-1,60 \pm 0,06	-0,90	
39. EtOH	-3,83 \pm 0,06	-1,60 \pm 0,06	-0,55 \pm 0,09	
	-4,82 \pm 0,13	-1,60 \pm 0,06	0,38 \pm 0,14	
	-1,76 \pm 0,22	-1,60 \pm 0,06	-2,68 \pm 0,23	

Продолжение таблицы I

Среды (M%)	ρ_{jB}°	ρ_{OB}°	ρ_{OO}° , ввч.	Примечания
40. CH_3NO_2	-4,01±0,10	-2,50±0,09	-1,33±0,14	
		-1,78±0,19	-0,60±0,22	
41. CH_3CN	-4,02±0,15	-2,49±0,11	-1,31±0,22	
42. $H_2O-DMSO$ (5,88)	-3,09±0,11	-1,15±0,04	-0,90±0,12	
43. $H_2O-DMSO$ (9,67)	-3,20±0,26	-1,20±0,04	-0,84±0,27	
44. $H_2O-DMSO$ (14, 0)	-3,37±0,12	-1,33±0,07	-0,80±0,15	
45. $H_2O-DMSO$ (14, 5)	-3,47±0,28	-1,42±0,08	-0,79±0,30	
46. $H_2O-DMSO$ (26, 7)	-3,60±0,44	-1,54±0,06	-0,78±0,45	
47. $H_2O-DMSO$ (35, 0)	-3,74±0,05	-1,65±0,05	-0,75±0,08	ρ_{OB}° для $H_2O-DMSO$ (35,5)
48. $H_2O-DMSO$ (35, 5)	-3,77±0,25	-1,65±0,05	-0,72±0,25	
49. $H_2O-DMSO$ (48, 6)	-3,84±0,43	-1,88±0,05	-0,88±0,46	
50. $H_2O-DMSO$ (59, 4)	-4,09±0,30	-2,00±0,07	-0,75±0,31	
51. $H_2O-DMSO$ (70, 0)	-4,09±0,44	-2,10±0,06	-0,85±0,45	
52. $H_2O-DMSO$	-4,21±0,14	-2,27±0,11	-0,90±0,18	
53. $DMSO$	-4,04±0,08	-2,62±0,10	-1,42±0,13	
54. H_2O-D (4,86)	-3,14±0,25	-1,02±0,08	-0,72±0,27	ρ_{OB}° для H_2O-D (5,03)
55. H_2O-D (14,3)	-3,47±0,07	-1,33±0,02	-0,70±0,08	ρ_{OB}° для H_2O-D (13,6)
56. H_2O-D (32,3)	-3,41±0,08	-1,49±0,03	-0,92±0,09	ρ_{OB}° для H_2O-D (33,9)
57. H_2O-D (48,2)	-3,24±0,15	-1,53±0,04	-1,12±0,17	ρ_{OB}° для H_2O-D (50,0)

Среды (M%)	ρ_{js}°	ρ_{os}°	ρ_{oo}° выч.	Примечания
58. An	-2,74±0,17	-1,80±0,08	-1,90±0,21	
Кислотная диссоциация M- и п-замещенных тиофенолов, 25°C				
59. H ₂ O	-1,97±0,10			$\rho_{js}^{\circ} = \rho_{jo}^{\circ}$
60. H ₂ O-Этон (22,3), 22°C	-2,71±0,09	-1,49±0,02	-0,75±0,10	
61. H ₂ O-Этон (85,5)	-2,78±0,15	-1,80±0,19	-0,99±0,28	
Кислотная диссоциация M- и п-замещенных M, N - диметиланилиновых ионов, 25°C				
62. H ₂ O	-3,35±0,09			$\rho_{js}^{\circ} = \rho_{jo}^{\circ}$
63. H ₂ O-Этон (23,5), 50°C	-3,64±0,19	-1,49±0,02	-1,20±0,21	
64. H ₂ O-Этон (48,1),	-3,62±0,34	-1,52±0,04	-1,25±0,35	
65. H ₂ O-D (14,8)	-4,27±0,13	-1,36±0,03	-0,47±0,16	
66. H ₂ O-DMSO (35,0)	-4,00±0,08	-1,65±0,05	-1,00±0,13	ρ_{os}° для H ₂ O-DMSO (35,5)
Кислотная диссоциация 3-замещенных пиридиневых ионов, 25°C				
67. H ₂ O	-5,78±0,09			$\rho_{js}^{\circ} = \rho_{jo}^{\circ}$
68. ON ₃ NO ₂	-7,32±0,42	-2,50±0,09	-0,96±0,44	
		-1,78±0,19	-0,34±0,47	

Продолжение таблицы I

Среда (M%)	ρ_{js}°	ρ_{os}°	ρ_{oo}° , выч.	Примечания
Кислотная диссоциация 3-замещенных сопряженных кислот перилин- и -оксидов, 25°C				
69. H ₂ O	-2,85±0,11			$\rho_{js}^{\circ} = \rho_{jo}^{\circ}$
70. CH ₃ NO ₂	-4,51±0,12	-2,58±0,09	-0,84±0,19	
		-1,78±0,19	-0,12±0,25	
Щелочной гидролиз м- и п-замещенных этилбензоатов, 25°C				
71. H ₂ O	1,52±0,06			$\rho_{js}^{\circ} = \rho_{jo}^{\circ}$
72. H ₂ O-EtOH(23,6)	2,17±0,11	1,49±0,02	0,84±0,13	
73. H ₂ O-EtOH(33,0)	2,32±0,05	1,57±0,13	0,87±0,15	$\rho_{os}^{\circ} = (1,40+1,73)/2$
74. H ₂ O-EtOH(55,3)	2,48±0,01	1,78±0,11	0,82±0,13	
75. H ₂ O-EtOH(68,9)	2,45±0,05	1,64±0,05	0,85±0,09	
		1,80±0,28	0,87±0,29	
76. H ₂ O-EtOH(73,8)	2,34±0,04	1,83±0,26	1,01±0,27	$\rho_{os}^{\circ} = (1,20+1,38)/2$
77. H ₂ O-D(8,31)	1,98±0,09	1,29±0,06	0,83±0,12	
78. H ₂ O-D(12,4)	2,05±0,10	1,38±0,05	0,85±0,13	ρ_{os}° для H ₂ O-D(20,0)
79. H ₂ O-D(17,4)	2,13±0,13	1,39±0,04	0,78±0,14	
80. H ₂ O-D(24,1) 35°C	2,16±0,04	1,31±0,07	0,87±0,10	ρ_{os}° для H ₂ O-DMSO(35,5)
81. H ₂ O-DMSO(32,0)	2,35±0,06	1,41±0,04	0,58±0,09	
		1,65±0,05	0,82±0,10	

Среды (M%)	$\rho_{\text{жс}}^0$	$\rho_{\text{ос}}^0$	$\rho_{\text{ос}}^{\text{внч.}}$	Примечания
82. $\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}(59,0)$	2,61 \pm 0,12	1,82 \pm 0,05	0,73 \pm 0,18	$\rho_{\text{ос}}^0$ для $\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}(59,4)$
83. $\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}(82,8)$	2,99 \pm 0,20	1,97 \pm 0,01	0,50 \pm 0,21	
Щелочной гидролиз м- и п-замещенных фенолacetатов				
84. H_2O , 15°C	0,94 \pm 0,08			$\rho_{\text{жс}}^0 = \rho_{\text{жс}}^0, 15^\circ\text{C}$ $\rho_{\text{жс}}^0 = \rho_{\text{жс}}^0, 25^\circ\text{C}$ $\rho_{\text{жс}}^0 = \rho_{\text{жс}}^0, 35^\circ\text{C}$ $\rho_{\text{жс}}^0 = \rho_{\text{жс}}^0, 55^\circ\text{C}$ $\rho_{\text{ос}}^0$ при 25°C $\rho_{\text{ос}}^0$ при 25°C $\rho_{\text{ос}}^0$ при 25°C $\rho_{\text{ос}}^0$ при 25°C $\rho_{\text{ос}}^0$ при 25°C $\rho_{\text{ос}}^0$ при 25°C
85. H_2O , 25°C	1,04 \pm 0,05			
86. H_2O , 35°C	1,00 \pm 0,08			
87. H_2O , 55°C	1,09 \pm 0,23			
88. $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(23,6)$, 15°C	1,44 \pm 0,08	1,49 \pm 0,02	0,99 \pm 0,11	
89. $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(23,6)$, 25°C	1,52 \pm 0,06	1,49 \pm 0,02	1,01 \pm 0,10	
90. $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(23,6)$, 35°C	1,42 \pm 0,09	1,49 \pm 0,02	1,07 \pm 0,12	
91. $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(23,6)$, 55°C	1,40 \pm 0,04	1,49 \pm 0,02	1,18 \pm 0,23	
92. $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(73,6)$, 15°C	1,88 \pm 0,08	1,83 \pm 0,26	0,89 \pm 0,28	$\rho_{\text{ос}}^0$ при 25°C
93. $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(73,6)$, 25°C	1,84 \pm 0,08	1,83 \pm 0,26	0,92 \pm 0,28	
94. $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(73,6)$, 35°C	1,85 \pm 0,14	1,83 \pm 0,26	0,98 \pm 0,30	
95. $\text{H}_2\text{O}-\text{D}(17,5)$, 25°C	1,46 \pm 0,09	1,36 \pm 0,03	0,94 \pm 0,11	
96. $\text{H}_2\text{O}-\text{D}(33,1)$, 25°C	1,75 \pm 0,06	1,49 \pm 0,03	0,78 \pm 0,08	$\rho_{\text{ос}}^0$ при 25°C

Продолжение таблицы I

Среда (M%)	ρ_{js}°	ρ_{os}°	ρ_{oo}° , выч.	Примечания
97. $H_2O-D(45,9), 25^{\circ}C$	$1,82 \pm 0,07$	$1,47 \pm 0,12$	$0,69 \pm 0,15$	
Щелочной гидролиз м- и п-замещенных фенилтозилатов				
98. $H_2O, 60^{\circ}C$	$1,81 \pm 0,05$			$\rho_{js}^{\circ} = \rho_{jo}^{\circ}$ при $60^{\circ}C$
99. $H_2O, 75^{\circ}C$	$1,65 \pm 0,05$			$\rho_{js}^{\circ} = \rho_{jo}^{\circ}$ при $75^{\circ}C$
100. $H_2O-EtOH(11,7), 60^{\circ}C$	$2,11 \pm 0,07$	$1,34 \pm 0,03$	$1,04 \pm 0,08$	ρ_{os}° для $H_2O-EtOH(16,3)$
101. $H_2O-EtOH(31,7), 60^{\circ}C$	$2,45 \pm 0,06$	$1,49 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,09$	ρ_{os}° для $H_2O-EtOH(29,8)$
		$1,59 \pm 0,13$	$0,93 \pm 0,15$	$\rho_{os}^{\circ} = (1,40 + 1,73)/2$
102. $H_2O-EtOH(55,3), 60^{\circ}C$	$2,63 \pm 0,11$	$1,78 \pm 0,11$	$0,94 \pm 0,16$	ρ_{os}° для щелочного гидролиза фенилтозилатов
103. $H_2O-NaClO_4(5,3M), 75^{\circ}C$	$1,28 \pm 0,12$	$0,32 \pm 0,24$	$0,69 \pm 0,27$	
Щелочной гидролиз м- и п-замещенных фенилтозилатов				
104. $H_2O, 25^{\circ}C$	$1,08 \pm 0,07$			$\rho_{js}^{\circ} = \rho_{jo}^{\circ}$ при $25^{\circ}C$
105. $H_2O, 50^{\circ}C$	$0,973 \pm 0,040$			$\rho_{js}^{\circ} = \rho_{jo}^{\circ}$ при $50^{\circ}C$
106. $H_2O-NaO10_4(5,3M)$	$0,32 \pm 0,24$	$0,57$	$1,22$	ρ_{os}° найдено исходя из данных щелочного гидролиза тозилатов $\rho_{os}^{\circ} = 0,94 + (1,28 - 1,65)$

Среды (М%)	ρ_{js}°	ρ_{os}°	$\rho_{oo, \text{взч.}}^{\circ}$	Примечания
Щелочной гидролиз м- и п-замещенных фенилдиметилтиофосфинатов				
107. H_2O , 15°	1,34±0,15			$\rho_{js}^{\circ} = \rho_{jo}^{\circ}$ при 15°
108. H_2O , 25°	1,34±0,15			$\rho_{js}^{\circ} = \rho_{jo}^{\circ}$ при 25°
109. H_2O , 55°	1,29±0,07			$\rho_{js}^{\circ} = \rho_{jo}^{\circ}$ при 55°
110. $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(23,6)$, 15°	1,96±0,01	1,49±0,02	0,87±0,15	ρ_{os}° при 25°
111. $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(23,6)$, 25°	1,87±0,13	1,49±0,02	0,96±0,20	
112. $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(23,6)$, 55°	1,79±0,09	1,49±0,02	0,99±0,18	ρ_{os}° при 25°
113. $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(73,1)$, 25°	2,20±0,11	1,83±0,26	0,97±0,32	
114. $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(73,6)$, 55°	2,17±0,10	1,83±0,26	0,95±0,29	ρ_{os}° при 25°
Сольволиз м- и п-замещенных бензилхлоридов				
115. H_2O , 60°	-2,04±0,12			$\rho_{js}^{\circ} = \rho_{jo}^{\circ}$ при 60°
116. H_2O , 50°	-1,89±0,43			$\rho_{js}^{\circ} = \rho_{jo}^{\circ}$ при 50°
117. $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}(23,6)$, 50°	-1,66±0,07	1,49±0,02	1,26±0,44	ρ_{os}° при 25°
118. $\text{H}_2\text{O}-\text{An}(19,7)$, 60°	-1,36±0,09	1,76	1,08	ρ_{os}° при 25°
119. $\text{H}_2\text{O}-\text{An}(28,8)$, 60°	-1,20±0,20	1,82	0,98	вычисл. ρ_{os}° (см. в)
				вычисл. ρ_{os}° (см. г)

	Средняя (M%) температура °C	ρ_{js}°	ρ_{os}°	ρ_{oo}° вич.	Примечания
120.	H ₂ O-DMSO(21,0), 60°C	-1,25±0,09	1,37±0,03	0,58±0,15	ρ_{os}° при 25°C = (1,42±1,31)/2
121.	H ₂ O-DMSO(28,5), 50°C	-1,07±0,12	1,54±0,06	0,57±0,18	ρ_{os}° при 25°C для H ₂ O-DMSO(26,7)
122.	H ₂ O-DMSO(51,0), 60°C	-0,48±0,02	1,88±0,05	0,32±0,13	ρ_{os}° при 25°C для H ₂ O-DMSO(48,6)
Сольволиз М- и И-замещенных кумилхлоридов					
123.	H ₂ O	-5,35±0,11			$\rho_{jo}^{\circ} = \rho_{os}^{\circ}(\text{EtOH}) - 0,66$
124.	MeOH, 25°C	-4,92±0,22	1,38±0,05	0,96±0,25	
125.	EtOH, 25°C	-4,69±0,09	1,60±0,06	0,94±0,16	
126.	1-PrOH 25°C	-4,59±0,18	1,60±0,06	1,04±0,22	

в) ρ_{os}° определено исходя из зависимости ρ_{os}° от M% этанола для системы вода — этанол

б) ρ_{js}° найдено при обработке данных без несмещенного производного

в) ρ_{os}° вычислено исходя из ρ_{js}° для щелочного гидролиза этилбензоатов

$$\rho_{os}^{\circ} = \rho_{oo}^{\circ} + (\rho_{js}^{\circ} - \rho_{jo}^{\circ}) = 0,94 + (2,34 - 1,52) = 1,76$$

г) ρ_{os}° вычислено исходя из ρ_{js}° для щелочного гидролиза этилбензоатов

$$\rho_{os}^{\circ} = \rho_{oo}^{\circ} + (\rho_{js}^{\circ} - \rho_{jo}^{\circ}) = 0,94 + (2,40 - 1,52) = 1,82$$

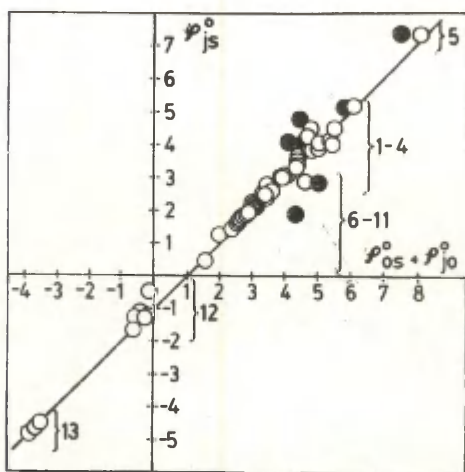


Рис. I. Зависимость p_{js}° от $(p_{os}^{\circ} + p_{jo}^{\circ})$

- — Более отклоняющиеся альтернативные значения.
- I—4. — Кислотная диссоциация фенолов, анилиновых ионов, N,N-диметиланилиновых ионов, сопряженных кислот пиридин-N-оксидов.
- 5. — Кислотная диссоциация пиридиновых ионов
- 6. — Кислотная диссоциация тиофенолов.
- 7—II. — Щелочной гидролиз этилбензоатов, фенилбензоатов, фенилтозилатов, фенилацетатов, фенилдиметилтиофосфинатов.
- I2—I3. — Сольволиз бензилхлоридов и кумилхлоридов.

Таблица 2

Результаты обработки величин ρ_{js}° по уравнению (4)
 $\rho_{js}^{\circ} = (\rho_{os}^{\circ} - \rho_{oo}^{\circ}) \cdot \frac{1}{\rho_{jo}^{\circ}}$, $s = \text{const}$.

Средн s = const	$(\rho_{os}^{\circ} - \rho_{oo}^{\circ})(\rho_{os}^{\circ} - \rho_{oo}^{\circ})^{**}$ по урав. (4)	Наклон λ	r	s	n_j/n_j°	
1. MeOH	0,445 \pm 0,018	0,45	1,003 \pm 0,025	0,998	0,177	5/5
2. H ₂ O-EtOH (23,6)	0,415 \pm 0,052	0,55	1,050 \pm 0,039	0,991	0,170	12/13
3. H ₂ O-EtOH (73,6)	1,128 \pm 0,033	0,89	0,778 \pm 0,025	0,996	0,032	8/9
4. EtOH	0,587 \pm 0,004	0,66	0,985 \pm 0,022	0,999	0,146	4/4
5. 1-PrOH	0,776 \pm 0,007	0,88	1,000 \pm 0,001	0,999	0,062	3/3
6. CH ₃ NO ₂	1,608 \pm 0,037	1,56	0,992 \pm 0,012	0,999	0,043	4/5
7. CH ₃ CN	1,735 \pm 0,336	1,55	0,888 \pm 0,164	0,952	0,229	3/3
8. H ₂ O-DMSO (35,0)	0,779 \pm 0,120	0,71	1,006 \pm 0,055	0,994	0,108	4/4
9. H ₂ O-DMSO (70)	1,167 \pm 0,054	1,14	1,033 \pm 0,030	0,999	0,042	3/3
10. DMSO	1,919 \pm 0,231	1,58	0,803 \pm 0,113	0,972	0,158	3/3
11. H ₂ O-D (24,0)	0,272 \pm 0,092	0,37	1,071 \pm 0,043	0,997	0,061	4/5

* индекс s=0 относится к воде

** индекс j=0 относится к кислотной диссоциации бензойных кислот

$$\rho_{oo}^{\circ} = 0,944 \pm 0,017$$

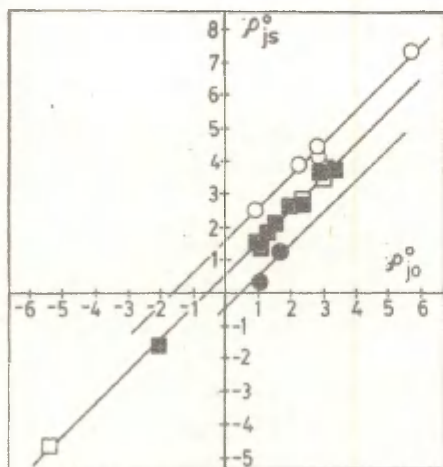


Рис.2.

Зависимости ρ_{js}^0 от ρ_{jo}^0 ($s=\text{const}$, $s=0$ относится к воде)

- - EtOH
- - H₂O-EtOH(23,6M%)
- - MeNO₂
- - H₂O-NaClO₄ (5,3M)

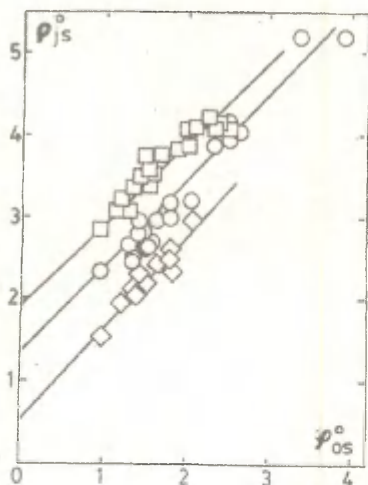


Рис.3.

Зависимости ρ_{js}^0 от ρ_{os}^0 ($j=\text{const}$, $j=0$ относится к кислотной диссоциации бензойных кислот).

- — Кислотная диссоциация анилиновых ионов
- — Кислотная диссоциация фенолов
- ◇ — Щелочной гидролиз этилбензоатов.

Таблица 3

Результаты обработки величин ρ_{js}^0 по уравнению (5)

$$\rho_{js}^0 = (\rho_{jo}^0 - \rho_{so}^0) + \chi \rho_{os}^0 \quad j = \text{const}$$

	Реакция j* j = const	$(\rho_{jo}^0 - \rho_{so}^0) (\rho_{jo}^0 - \rho_{so}^0)^{**}$		r	s	n _s /n _s
		по уравн. (5)				
1. Кислотная диссоциация фенолов		-1,150±0,088	1,42	1,061±0,050	0,978	0,144 21/24
2. Кислотная диссоциация анилиновых ионов		2,319±0,139	1,90	0,748±0,085	0,873	0,191 24/24
3. Щелочной гидролиз этилбензоатов		0,791±0,131	0,58	0,954±0,084	0,952	0,110 13/13
4. Щелочной гидролиз фенилацетатов		0,118±0,263	0,10	1,035±0,182	0,930	0,116 5/5
5. Щелочной гидролиз бензилдиметил-фосфинатов		0,431±0,001	0,40	0,966±0,001	0,999	0,001 3/3
6. Сольволиз бензилхлоридов (60°C)	***	-3,241±0,117	-2,98	1,459±0,082	0,993	0,056 4/5
		-2,735±0,651	-2,98	0,960±0,493	0,697	0,232 4/4
7. Сольволиз кумилхлоридов		-6,022±0,158	-6,29	0,807±0,009	0,978	0,028 3/3

* Индекс j=0 относится к кислотной диссоциации бензойных кислот

** Индекс s=0 относится к воде.

$$\rho_{so}^0 = 0,944 \pm 0,017$$

*** То же без данных для среды H₂O-DMSO(51)

Если $\rho_{js} - \rho_{jo} = \text{const.}$ т.е. между величинами a_{js} и ρ_{js} имеет место обратная пропорциональность^{1, 2}. Из соотношений (I2) и (I6) следует, что наклоны зависимостей $\lg^x j_s$ от $\lg^x j_o$

$$a_{js} + 1 = \frac{\rho_{js}}{\rho_{jo}} \quad (18)$$

не являются постоянными величинами ни в пределах одной и той же реакционной серии, ни в пределах одного и того же растворителя (a_{js} зависит как от реакционной серии, так и от растворителя). Поэтому можно заключить, что случай видимого постоянства величины (I8), установленные в относительно узких пределах изменения ρ_{js} , не отражают истинного положения вещей.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу. Реакц. способн. орг. соедин., I5, 249 (1978).
2. В.М. Нуммерт. Реакц. способн. орг. соедин., I5, 423 (1978)
3. В.М. Нуммерт, В.А. Палым. Реакц. способн. орг. соедин., 17, 293 (1980).
4. В.А. Палым. Основы количественной теории органических реакций. Изд. "Химия", Л., 1967.
5. J. Hine, J. Am. Chem. Soc., 81, 1126 (1959).
6. В.А. Палым. "Основы количественной теории органических реакций". Изд. "Химия", Л., 1977.
7. И.А. Коппель, М.М. Карельсон, В.А. Палым. Реакц. способн. орг. соедин., 10, 497 (1973).
8. И.А. Коппель, Л.А. Марепкая, Ю.Б. Коппель, В.О. Пихл. Реакц. способн. орг. соедин., 14, 86 (1977).

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Р.В. Сендега, Н.Г. Горбатенко, Р.В. Визгер, Алкиловые и алкениловые эфиры сульфокислот. XXI Кинетические изотопные эффекты алкиловых и алкениловых эфиров сульфокислот.....	249
О.И. Качурин, Ю.Б. Высоцкий, Е.Ю. Балбанов, Индексы модифицированной статической модели для описания реакционной способности ароматических соединений. I Полициклические арены....	269
Л.П. Салицкайте, Л.Л. Ясинская, Г.И. Денис, Кинетика взаимодействия некоторых 2- и 6-хлорпиримидинов с алкоголями натрия.....	287
В.М. Нуммерт, В.А. Пальм, Исследование зависимости ρ° от среды. I. Статистическая обработка данных.....	293
Ю.Л. Халдна, А. Муршак, Х. Куус, Основность ацетанилида и 4-цианоацетанилида в водных растворах серной и хлорной кислот.....	314
В.П. Черных, Ж.П. Булада, П.А. Безуглый, В.И. Макурина, Ю.А. Голубенко, Синтез и свойства аренсульфогидразидов 2-амино(аренсульфамидо)-1,3,4-тиадиазолил-5-сульфонилоксиаминовой кислоты.....	326
В.М. Нуммерт, В.А. Пальм, Исследование зависимости ρ° от среды. 2. Обсуждение результатов.....	333

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том XVII. Вып. 3(63). Ноябрь 1980.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.
ЭССР, 202 400, г.Тарту, ул.Дликооли, 18.

Ответственный редактор В. Пальм.

Подписано к печати 4.05.1981.

МВ 03660.

Формат 30х42/4.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапоинт.

Условно-печатных листов 6,51.

Учетно-издательских листов 6,04.

печатных листов 7,0.

Тираж 400.

Заказ № 040.

Цена 90 коп.

Типографи ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Пялсона, 14.